



TITLE:

炭化水素類の大気汚染物質としての
の評価に関する研究(
Dissertation_全文)

AUTHOR(S):

羅, 東民

CITATION:

羅, 東民. 炭化水素類の大気汚染物質としての評価に関する研究. 京都大学, 1991, 工学博士

ISSUE DATE:

1991-03-23

URL:

<https://doi.org/10.11501/3053022>

RIGHT:

炭化水素類の大気汚染物質としての
評価に関する基礎的研究

1990年

羅 東民

炭化水素類の大気汚染物質としての
評価に関する基礎的研究

1990年

羅 東民

目 次

第 1 章 序論.....	1
1.1 はしがき.....	1
1.2 本研究の目的と概要.....	1
参考文献.....	5
第 2 章 本研究で用いた分子の構造特性と解析方法.....	7
2.1 はしがき.....	7
2.2 分子の構造特性.....	7
2.2.1 HOMO, LUMO のエネルギー.....	8
2.2.2 電子密度と結合次数.....	8
2.2.3 非局在化エネルギーおよび superdelocalizability (Sr).....	9
2.2.4 全エネルギー.....	11
2.3 GAUSSIAN 82 について.....	11
2.3.1 従来の研究.....	11
2.3.2 GAUSSIAN 82 の使い方.....	14
2.3.3 基底関数の選択について.....	15
2.4 パターン認識手法.....	20
2.5 あとがき.....	22
参考文献.....	22
第 1 編 大気中の炭化水素類の光化学反応に関連する研究.....	27

第3章 分子の構造特性と光化学反応速度定数との関連について.....	27
3.1 はしがき.....	27
3.2 大気中の炭化水素類の挙動.....	28
3.3 従来の研究.....	30
3.4 研究方法と対象物質.....	32
3.5 結果と考察.....	34
3.5.1 不飽和炭化水素.....	34
3.5.2 飽和炭化水素.....	39
3.5.3 芳香族炭化水素.....	42
3.6 結論.....	44
参考文献.....	45
 第4章 大気中の炭化水素類の光化学反応性の評価.....	49
4.1 はしがき.....	49
4.2 従来の研究.....	50
4.3 光化学反応性の評価方法.....	52
4.3.1 HOMO, LUMO による光化学反応性の評価方法.....	52
4.3.2 本研究に利用した実験データ.....	53
4.4 結果と考察.....	57
4.4.1 純炭化水素.....	60
4.4.2 自動車排気ガス中の炭化水素類.....	63
4.4.3 ガソリンおよびナフサレンの蒸発炭化水素混合物.....	67
4.5 結論.....	71
参考文献.....	72

第2編 大気中の炭化水素類の生体反応に関連する研究.....	75
第5章 分子の特性による臭気物質の分類.....	75
5.1 はしがき.....	75
5.2 従来の研究.....	76
5.2.1 においの嗅覚理論.....	76
5.2.2 においの質.....	79
5.3 本研究に利用した官能実験データ.....	80
5.4 解析方法.....	85
5.5 結果と考察.....	90
5.6 結論.....	104
参考文献.....	105
第6章 分子の構造特性と炭化水素類の生体毒性との関連について.....	109
6.1 はしがき.....	109
6.2 従来の研究.....	110
6.3 解析方法.....	112
6.4 本研究に利用した実験データ.....	112
6.4.1 芳香族炭化水素および脂肪族塩素化炭化水素.....	113
6.4.2 アルデヒド化合物.....	115
6.5 結果と考察.....	118
6.5.1 芳香族炭化水素および脂肪族塩素化炭化水素.....	118
6.5.2 アルデヒド化合物.....	126

6.6 結論.....	133
参考文献.....	134
第7章 総括.....	137
謝辞.....	141
付録	
Appendix 記述子の値.....	1

第1章 序論

1. 1 はしがき

最近、二酸化炭素による温室効果、フロンガスによるオゾン層の破壊、熱帯雨林の減少などによる土壌の乾燥化、酸性雨などの国境を越えた汚染、開発途上国の公害顕在化が、大気汚染の地球環境問題として研究者、マスコミなどを通じて、多く指摘されるようになった¹⁾。1989年の先進国首脳会議パリサミットでは「環境決議」がなされ、また「地球環境保全に関する東京会議」²⁾が開催されるなど、各国政府間にも、この問題の重大性が認識されるようになった。

このような深刻な問題に対して、大気汚染の有効な防止策を策定するには、大気汚染物質の発生源データを収集して汚染物質の同定、定量化を行うことがまず必要である。いったん大気中に排出された汚染物質が環境大気中でどのような影響を与えるかを解明した上で、しかるべき対策を立てることが望まれる。しかし、根本的には大気中にいったん排出された汚染物質の物理・化学、すなわち大気の輸送プロセス、光化学反応および生体反応機構の解明が必要である。

特に、大気汚染物質の光化学反応や生体反応について、これまでに多くの研究が行われているが、メカニズムの解明は十分であるとはいえない³⁾。そこで、本研究では、分子レベルの構造特性という観点から、大気汚染物質、特に炭化水素類、の光化学反応性や生体反応に及ぼす影響を評価する方法について検討する。

1. 2 本研究の目的と概要

大気汚染物質は、発生機構によって 2 種類に分けられる⁴⁾。一つは、発生源

から排出されたもので、そのまま汚染物質になるもので、一次汚染物質と呼ばれている。二酸化硫黄、窒素酸化物などの無機汚染物、浮遊粉じんなどの多くの汚染物質はこれに属する。もう一つは、太陽光により光化学反応が引き起こされ、もとの汚染物質とは異なったもので、本来単独で無害と見られていた物質でさえも、害をもたらす、新しい型の影響を与えるもので、二次汚染物質と呼ばれる。炭化水素類が光化学大気汚染の原因物質として注目されているのは、その顕著な一例である⁵⁾。

炭化水素類は、光化学大気汚染の原因究明に関する数多くの研究成果より、大気中における酸化窒素の光酸化、オゾンまたはオキシダントの生成、目などへの刺激、エアロゾルの生成、植物成長阻害などに大気汚染物質の中でもっとも強く関与する物質であることが明らかとなり、炭化水素類の大気汚染物質としての重要性が認識されるようになった⁶⁾。

しかしながら、炭化水素類は大気中に多種多様に存在し、それらの排出源、臭気、毒性および大気中における挙動は不明の点がなお多く、大気汚染物質としての取り扱いが難しいものである⁶⁾。米国や日本においてさえ、炭化水素類が今だに環境基準の未規制物質であることは、大気汚染物質としての炭化水素類に関する疫学調査、判定条件、指針などに決め手となる基礎資料や根拠が十分でなかったためであろう。

このように、炭化水素類の大気汚染物質としての大気中における挙動は大変複雑で、多くの因子が関与する。本論文は、トポロジカル的、幾何学的および物理化学的な分子の諸特性を用いて、炭化水素類の大気汚染物質としての光化学反応性やにおいを含む生体影響についての評価を検討したものである。

本研究で用いた対象物質は、光化学反応性の研究では大気中に存在すると思われる主要な炭化水素類であり、不飽和炭化水素、飽和炭化水素と芳香族炭化水素

の 3 種類に分けることができる。これらのうち、不飽和炭化水素、芳香族炭化水素は、二次汚染物質となりうるものでよく研究されている物質である。飽和炭化水素は、対流圏では安定であるが、成層圏に入ると、新しい光化学反応が起こる可能性があると言われているからである⁴⁾。一方、炭化水素類の生体反応の研究では、データ数の多い Amoore の官能実験⁷⁾ で用いられた臭気物質、発ガン性の高い芳香族炭化水素、生体毒性の強い塩素化炭化水素およびアルデヒド類などが、研究の対象物質である。

本論文は、序論、第 2 章、2 編 4 章、総括の 7 章から構成されている。

第 1 編（第 3、4 章）は大気汚染物質の炭化水素類について、光化学反応性指標である素反応速度定数の推定と光化学反応性の評価方法を論じたものである。

第 2 編（第 5、6 章）は大気汚染物質の生体反応のうち、におい物質の質と有機溶剤などの生体毒性について分子の構造特性との関連について論じたものである。以下に各章の概略を述べる。

第 2 章は、本研究で用いた分子軌道法における分子の構造特性、パターン認識手法などを説明している。また、本研究で用いたプログラム Gaussian 82 について説明し、さらにこれによる基底関数系の選択について検討を加える。

第 3 章では、大気中の各炭化水素の反応性を評価するために、分子の最高被占軌道 (HOMO: highest occupied molecular orbital) と最低空軌道 (LUMO: lowest unoccupied molecular orbital) のエネルギーを計算し、HOMO および LUMO-HOMO の値と、ラジカル OH, NO₃, O₃, O に対する反応速度定数との関係を調べている。これらの結果を用いて、PCBs (polychlorobiphenyls) の反応速度定数を推定する。

第 4 章では、純炭化水素または炭化水素の混合物についての光化学反応性の評価方法について検討する。純炭化水素、自動車排気ガス中の炭化水素類、ガソリ

ンおよびナフサの蒸発混合物らについて、スモッグチャンバーを用いた各種の光照射実験によって得られている反応性指標、たとえば、NO 減少速度 (NO_{DR} ppb/min), NO_2 濃度最高濃度到達時間 ($t_{\text{NO}_2\text{max}}$ min), O_3 最高濃度 ($\text{O}_{3\text{max}}$ ppm), O_3 生成速度 ($\text{O}_{3\text{FR}}$ ppb/min), O_3 生成量 ($\text{O}_{3\text{dosage}}$ ppm \cdot min) などの値と、本論文で提案している HOMO, LUMO を用いた新しい評価式による値との相関を検討し、従来用いられている評価式による方法との比較を行った。

第5章では、エーテル臭、樟脳臭、ジャ香、花香およびハッカ香に対するにおいの類似度が 0~8 の数値で示されている、Amoore のデータのうち、97 の物質について、パターン認識手法の計算機プログラム ADAPT(Automated Data Analysis using Pattern-recognition Techniques) により、結合の数、慣性モーメント、分子屈折など分子の 64 の特性に関する数値を計算し、類似度を目的変数とする重回帰分析を行った。その結果、各においの類似度を分子の五つの特性を用いて表す回帰式を得た。これらの結果を用いて、エーテル臭をもつとされている 27 物質、ジャ香をもつとされている 44 の物質と、花香をもつとされている 44 の物質について、それぞれ類似度を計算し、予測の可能性をも検討している。

第6章では、分子の構造特性が炭化水素類の毒性指標にどのように対応しているかを検討した。21 種の炭化水素類については、動物実験によって得られている代謝速度値と、分子の構造特性 (HOMO, LUMO, 全エネルギー, フロンティア電子密度(fr), superdelocalizability (Sr)) との関連を調べている。また、15 種のアルデヒド溶剤については、24 時間半数致死量 LD_{50} と構造特性との関係をも検討している。

以上が本論文の構成であり、最後に、総括において、本研究のまとめと今後の課題について論じている。

参考文献

- 1) 環境庁編： 環境白書，総説，平成2年版，大蔵省印刷局(1990).
- 2) 「公害と対策」編集室： 「地球環境保全に関する東京会議」議長サマリー，
公害と対策，26，42～47(1990).
- 3) 鈴木武夫編： 大気汚染の機構と解析 ー環境科学特論ー，産業図書(1980).
- 4) 鈴木 伸編： 大気の光化学， 東京大学出版会(1979).
- 5) P. F. Nelson, S. M. Quigley and M. Y. Smith: Sources of Atmospheric hydrocarbons in sydney: A Quantitative Determination Using a Source Reconciliation Technique, Atmos. Environ., 17, 439-449(1983).
- 6) W. P. L. Carter and R. Atkinson: An Experimental Study of Incremental Hydrocarbon Reactivity, Environ. Sci. Technol., 21, 670～679(1987).
- 7) J. E. Amoore: Molecular basis of odor, CHARLES C THOMAS PUBLISHER (1970). 原 俊昭訳： 匂いーその分子構造，恒星社恒星閣版(1973).

第2章 本研究で用いた分子の構造特性と解析方法

2. 1 はしがき

炭化水素類の大気汚染物質としての評価に関する研究は、光化学反応と生体反応の二つの場合に分けることができる。これらに関しては、数多くの研究がなされている。たとえば、光化学反応では、炭化水素類の反応性の実験的な研究やコンピュータモデリングなど^{1,2)}、生体反応では、炭化水素類の動物実験的な研究³⁾などが多くある。しかしながら、分子の構造特性によって、これらの大気汚染物質としての光化学反応や生体反応に及ぼす影響についての評価を検討したものは比較的少ない。

分子の構造特性にはいろいろなものが考えられるが、基本的にはトポロジカル的な特性、幾何学的な特性、物理化学的な特性、の3種類に分けることができる^{4,5)}。本研究は、これらの構造特性を用いて、大気中の炭化水素類の光化学反応性や生体反応性などどのように関連しているかを検討したものである。本章では、本研究で用いた分子の構造特性と解析方法などについて述べる。

2. 2 分子の構造特性

2. 1でも述べたように、分子の特性にはいろいろなものがあるが、基本的には次の3種類に分けることができる^{4,5)}。一番目は、トポロジカル的な特性で、分子量、分子中の炭素原子の数、酸素原子の数、一重結合の数、二重結合の数、molecular connectivity といった種類のものである。二番目は、幾何学的な特性で、分子の立体構造、いわば分子の大きさや形状に関する性質で、慣性モ

ーメント，表面積，体積などが含まれる。三番目は，物理化学的性質に関する特性で，軌道エネルギー，電荷，分子屈折，自由原子価，誘電率などが含まれており，反応性指数，電子的特性とも呼ばれている。

本研究では，臭気物質の分類については，3 種類すべての分子特性を用いたが，光化学反応性と生体毒性については，物理化学的な特性，いわゆる反応性指数のみを用いて検討を行った。これらの値は，実験によって得られるものもあるが，理論計算，特に分子軌道法（molecular orbital method, MO 法という）によって得られるものが多い。本節では，主として本研究で用いた物理化学的な特性（反応性指数）について述べる。

2.2.1 HOMO, LUMO のエネルギー

HOMO または LUMO のエネルギーとは，共役化合物の置換反応の遷移状態における軌道エネルギーのうちに，最高被占軌道（HOMO; highest occupied molecular orbital）のエネルギーと最低空軌道（LUMO; lowest unoccupied molecular orbital）のエネルギーを指す（以下は，これらのエネルギーをそれぞれ HOMO, LUMO と略称する）。これらは，化学反応で決定的に重要な役割を果たすことを福井ら^{6,7)}によって見出され，これらの軌道をフロンティア軌道（frontier orbital），軌道上にある電子はフロンティア電子（frontier electron）と名づけられた。HOMO と LUMO が化学反応の上で重要な意義をもつことは，HOMO がイオン化ポテンシャル（ionization potential）に対応し，LUMO が電子親和力（electron affinity）に対応しているからである。

2.2.2 電子密度と結合次数

電子密度（electronic density）は分子内に電子がどのように分布しているか

を示す値である。本研究では、炭化水素分子内にどの位置に反応が起こるかを推定するのに、これを用いて検討を行った。

一般に、フロンティア電子理論では、一つの分子内で求電子的 (electrophilic), 求核的 (nucleophilic), ラジカルの (radical) 反応の起こる位置は、式で示すと、(2.1) 式で定義されるフロンティア電子密度の大きい位置である⁶⁾。

$$\begin{array}{ll}
 \text{求電子的反応} & fr^{(E)} = 2(c_{HOMO,r})^2 \\
 \text{求核的反応} & fr^{(N)} = 2(c_{LUMO,r})^2 \\
 \text{ラジカルの反応} & fr^{(R)} = (c_{HOMO,r})^2 + (c_{LUMO,r})^2
 \end{array} \quad (2.1)$$

ここでは、 fr はフロンティア電子密度で、 c は r 番目の LCAO MO (linear combination of atomic orbital) の係数である。求電子的、求核的、ラジカルの反応の場合、いずれも上式による値がもっとも大きい原子の位置に反応が起こる。

結合次数 (bond order) P_{rs} は、互いに結合している原子間の結合の強さを示す尺度である⁶⁾。これを式で示すと、次のようになる。

$$P_{rs} = 2(c_r \cdot c_s) \quad (2.2)$$

c_r は r 番目の LCAO MO の係数であり、 c_s は r 番目と隣接する s 番目の LCAO MO の係数である。これらを検討することによって、どの結合に反応が起こる可能性があるかを推測できる。

2.2.3 非局在化エネルギーおよび superdelocalizability(S_r)

フロンティア電子密度は分子内での反応のしやすさを示す尺度となることに対して、superdelocalizability (S_r) は、分子内だけではなく、分子間での反応

性の大小を比較するのによく用いられている⁶⁾。本研究では、炭化水素類の生体反応において、各炭化水素化合物間の生体反応性の差異を比較するためにこの指数を用いた。

非局在化エネルギー (delocalization energy) は電子の非局在化が起こった状態と起こっていない状態の差として変分法で求められる。この電子移動つまり非局在化は系を安定させ、遷移状態付近で起こる場合には反応の活性化エネルギーを低下させ、非局在化エネルギーが大きいほど反応は促進されやすい。この非局在化エネルギーの二次摂動のエネルギーに対応するものは、フロンティア電子理論で定義された superdelocalizability (Sr) である^{6,8)}。式で示すと、次のようになる。

$$\text{求電子的反応} \quad \text{Sr}^{(E)} = 2 \sum_i^{\text{occ}} (c_{ii})^2 / \lambda_i$$

$$\text{求核的反応} \quad \text{Sr}^{(N)} = 2 \sum_i^{\text{unocc}} (c_{ir})^2 / (-\lambda_i) \quad (2.3)$$

$$\text{ラジカル的反応} \quad \text{Sr}^{(R)} = \sum_i^{\text{occ}} (c_{ir})^2 / \lambda_i + \sum_i^{\text{unocc}} (c_{ir})^2 / (-\lambda_i)$$

ここで \sum_i^{occ} , \sum_i^{unocc} は被占軌道, 空軌道についての総和をとることを意味する。

したがって、この superdelocalizability (Sr) の大きい位置に反応が起こりやすいことになる。また、多くの場合、近似的に Sr に最大の寄与をする項、すなわち、フロンティア電子軌道の項が用いられている^{6,8)}。本研究の第6章では、フロンティア電子軌道の項を近似的に Sr として用いた。

2.2.4 全エネルギー

全エネルギー (total energy) は全電子エネルギーと核反発エネルギーの和である。また、これは Hückel の方法では被占軌道のエネルギーの和として表され、半経験的分子軌道法では軌道エネルギーのほかに電子反発に基づくエネルギーが加わる。この指数は、二つの反応のしやすさを比較する場合、活性化エネルギーによって比較するのが難しいようなとき、活性化エネルギーの大小を間接的に比較できるものである⁸⁾。本研究では、炭化水素類のもつ活性化エネルギーと生体反応との間にどのような関係をもつかを調べるために、この指数を用いた。

以上は、本研究で用いたもっとも重要な分子の物理化学的な特性、いわゆる反応性指数を述べた。そのほかにもいろいろな物理化学的な特性、たとえば、双極子能率 (dipole moment)、自己分極率 (autopolarizability)、電荷 (electric charge) などもあるが、第5章で述べる。また、トポロジカル的な特性と幾何学的な特性も、第5章にて述べる。

2. 3 GAUSSIAN 82 について⁹⁻¹²⁾

2.3.1 従来の研究

分子の電子状態に関する研究で現在もっともよく用いられている方法は、分子軌道を原子軌道の一次結合として表す LCAO MO 法である。GAUSSIAN 82 は、この方法に基づいた汎用プログラムのうちの一つである。本プログラムは、従来よく使われてきた経験的、半経験的分子軌道法とは異なって、Pople らによって開発された非経験的分子軌道法 (ab initio 法ともいう) である。GAUSSIAN 82 は、すでに開発されている GAUSSIAN-70、GAUSSIAN-76、GAUSSIAN-80 を機能拡張し

たものである。分子積分に経験的に決められるパラメーターを導入し、近似の粗さを救済する経験的、半経験的分子軌道法に対して、本方法は、原子積分、分子積分に経験的に定まる値を用いることなく、量子力学の原理のみに基づく分子軌道法である。また、入力 of 単純さも特色の一つで、今後の発展性が高いともいわれている⁶⁾。本プログラムは、化学反応や分子構造などに関する研究分野で多くの成果を挙げており、評価の高いものである。

次に、GAUSSIAN 82 を用いた二、三の研究例を以下に紹介する。

1) Diammonium dinitrate の分解メカニズムに関する分子軌道法的研究

1989 年に Politzer ら¹³⁾は、脂肪族の diammonium dinitrate 内部の分解メカニズムを解明するために、6 個の 1,4-diaminobutanes とそのプロトン化した化合物 (1,4-diaminobutane, 1-methyl-1,4-diaminobutane, 2-methyl-1,4-diaminobutane, 2-fluoro-1,4-diaminobutane, N-methyl-1,4-diaminobutane, 1-amino-4-methyl-4-(N-methylamino)butane) について、GAUSSIAN 82 プログラム (基底関数 3-21G) によって、最適化計算を行った。計算結果のうち、原子価 (atomic charges), 結合次数 (bond orders), 静電子ポテンシャル (electrostatic potential) を用いて、diammonium dinitrate が置換やプロトン化によってどのように影響を受けるかを検討した。その結果、amino 上の窒素原子がプロトン化されると、炭素鎖との結合または N-methyl 基との結合がかなり弱められること、C2 の位置の水素原子にフッ素原子を置換させると、隣接の C-C と C-N の結合が強められること、また、負の静電子ポテンシャル値は、中性の diamines の窒素原子がかなり関与していることが指摘されている。

2) 回転ポテンシャルエネルギー関数による有機化合物のコンホメーションに関する研究

1990 年に Cho ら¹⁴⁾は、GAUSSIAN 82 (ab initio 法), MNDO (半経験的分子

軌道法)と MM2 (Molecular Mechanics Techniques) をそれぞれ用いて, ethyl chlorosilane (ECS), (chloromethyl)methylsilane (CMMS) と (chloro methyl) chlorosilane (CMCS) の, コンホメーションを解明するために, 回転ポテンシャルエネルギー関数 (rotational potential energy functions) を検討した。ab initio 法の計算結果 (基底関数 3-21G) では, 得られた二面角と相対的コンホメーションエネルギー (relative conformational energies) の実験値とはよく一致しているが, MNDO 法では, 二面角では再現性がかなりよいが, 相対エネルギー値は, C-C と C-Si 結合の中心周りに回転を含むコンホメーションが変化しても変わらないという結果であった。これらの計算法に基づいて, 著者らは, MM2 のねじれのパラメーター (torsional parameters), たとえば, 二面角などを追加して, 上記化合物のコンホメーション研究に用いた。その結論は, ① Silicon 化合物についてはほとんど立体障害が現れていない。つまり, 構造の類似した炭素化合物と比較する場合, 結合エネルギー (bonded energy) と非結合エネルギー (non-bonded energy) が重要な要因ではないことを明らかにしている。② ECS と CMMS 化合物について, “ゴーシュ効果 (gauche effect)” が現れている。これは, methyl と塩素の間に引力の相互作用があるからとされている。③ CMCS の場合, 二つの塩素原子が接近すると, その間に反発の相互作用 (repulsive interaction) が生じるため, C-Cl と Si-Cl との結合双極子 (bond dipoles) の間にはほぼ並行的な関係があることが指摘されている。

3) GABA の agonist と antagonist に関する分子軌道法的研究

1987 年に Boulanger ら¹⁵⁾ が, GAUSSIAN 82 プログラムを用いて, ① GABA (gamma-amino butyric acid), ② TACA (trans-4-amino crotonic acid), ③ muscimol (5-aminomethylisoxazol-3-ol), ④ THIP (4,5,6,7-tetrahydroisoxazolo[5,4-c]pyridin-3-ol), ⑤ THAZ (5,6,7,8-tetrahydro-4H-isoxazolo[4,5-d]

azepin-3-ol), ⑥ isomuscimol(3-aminomethylisoxazol-5-ol), ⑦ iso-THIP(4, 5, 6, 7-tetrahydroisoxazolo[3, 4-c]pyridin-3-ol), ⑧iso-THAZ(5, 6, 7, 8-tetrahydro-4H-isoxazolo[3, 4-d]azepin-3-ol)の八つの化合物についての活性agonistを研究するために, 分子軌道の計算を行った。用いた反応性指数は, 分子コンホメーション (molecular conformation), 原子価 (atomic charges), overlap populations である。その結果, 3-isoxazolol 環をもつ場合の作用は, GABA のカルボキシ作用 (carboxylic function)とよく似ていることが明らかになった。また, 電子局在化 (electronic delocalization) が高ければ, antagonist 性質を生じることなども明らかにされている。

そのほか, GAUSSIAN プログラムシリーズおよび GAUSSIAN を含んだプログラムを使った研究は, 分子の構造については, N=C と P=C のフッ素化¹⁶⁾, 遷移状態のアルゴリズム¹⁷⁾, isothiazole の分子構造¹⁸⁾, disulfide 結合^{19, 20)} など, 生体研究については, 好熱性 tRNA の熱安定性²¹⁾, うし科の膵臓トリプシンの活性²²⁾, 水素ドナー分子の酸化²³⁾, イオンチャネルの透過機構²⁴⁾, DNA のコンホメーション²⁵⁾ などがある。

2.3.2 GAUSSIAN 82 の使い方⁹⁻¹²⁾

GAUSSIAN 82 プログラムは, 電子状態の決定方法, 分子構造などを入力する必要がある。ここでは, 本研究で用いたプログラムの使用方法を説明する。

1) 電子状態の決定方法

Hartree-Fock (HF) レベルの電子状態の計算では, 電荷, スピン多重度のほかに, 基底関数系の選択などが必要である。本プログラムでよく使われる基底関数系として ST0-3G, 4-31G, 3-21G, 6-31G* などがある。その他のオプションについては, 分子の最適化構造 (OPT) の計算などがある。

たとえば、本研究で用いた HF/STO-3G OPT は、基底関数系 STO-3G を用いた構造の最適化を行うための計算条件である。

2) 分子構造の入力

GAUSSIAN 82 では、分子構造の入力は、Z-matrix を通じて行う。Z-matrix は、分子内における元素記号、結合距離、結合角、二面角という四つのパラメーターで分子構造を指定している。N 番目の原子を指定するカードには、次の入力が必要である。

〔元素記号, N1, 結合距離, N2, 結合角, N3, 二面角〕

N, N1, N2 と N3 はそれぞれ原子の元素記号を記入する。結合距離は、N1-N の原子間の距離のことを指す。結合角は N2-N1-N の 3 個の原子で決まる角度であり、二面角は N3-N2-N1 および N2-N1-N の 4 個の原子で決まる二つの平面のなす角である。

一例として、 C_2H_6 分子を STO-3G 基底を用いて分子構造の最適化を行うときの入力データと GAUSSIAN 82 を実行させるためのジョブ制御文を Fig. 2.1 に示す。

実際に、Gaussian 82 によって直接に得られる反応性指数は、HOMO, LUMO, 全エネルギーのみであって、ほかの反応性指数については、上述した各式 (2.1)～(2.3) によって計算しなければならない。

2.3.3 基底関数系の選択について

Ab initio 法による計算の精度や信頼度を決める要素は二つある⁵⁾。第一には基底関数 (basis function), 第二には波動関数 (wave function) の種類である。

基底関数とは、分子軌道を原子軌道の一次結合 (LCAO) で近似するときの原子軌道 χ_r のことである。代表的なものはスレーター型軌道 (STO) とガウス型軌道

```

//Jobname1 JOB A52359, password, class=C, NOTIFY=A52359;REGION=6144
//      ***
//      ***   >>>  GAUSSIAN 82 TEST RUN   <<<
//      ***
//      EXEC LIBGO,PROG=GAUSS82
//FT05F001 DO *
%CHK=NEW
#P HF/ST0-3G, OPT
C2H6 optimization
0      1
C1
C2      1      CC
H3      1      CH      2      CCH
H4      2      CH      1      CCH      3      TH1
H5      2      CH      1      CCH      3      TH2
H6      2      CH      1      CCH      3      -TH2
H7      1      CH      2      CCH      4      TH3
H8      1      CH      2      CCH      4      -TH3
CC=1.54
CH=1.09
CCH=109.47
TH1=180.
TH2=60.
TH3=120.
//FT01F001 DD UNIT=WKDP,SPACE=(TRK,(200))
//FT02F001 DD UNIT=WKDP,SPACE=(TRK,(200))
//FT07F001 DD DUMMY
//FT11F001 DD UNIT=WKDP,
//      SPACE=(TRK,(200,1000),,CONTIG),
//      DCB=(LRECL=X,BLKSIZE=32760,RECFM=VBS)
//FT12F001 DD UNIT=WKDP,
//      SPACE=(TRK,(200,1000),,CONTIG),
//      DCB=(LRECL=X,BLKSIZE=32760,RECFM=VBS)
//

```

:type of JOB
 :black card
 :title
 :black card
 :electric charge, spin
 :Z-matrix

 :black card
 :variance of optimiton

 :black card
 :constant

 :black card

Fig. 2.1 The JOB control input card of ethane C_2H_6 in GAUSSIAN 82

(GTO)である。しかし、スレーター型軌道は分子積分にたいへん時間がかかるという大きな欠点があるので、現在では、ガウス型軌道がよく使われている。その集合 GTO 基底系 (basis set) は Table 2.1 に示したように、STO-NG, N-21G などがある。

本研究ではどんな基底系がよいかを検討するために C_2H_6 化合物について、種々の基底系について計算した。Table 2.1 に最小 (M) から extended までいろいろな基底関数を使ったときの系の全エネルギーの変化を、計算時間のようすとともに示す。その結果、基底が大きくなっていくにしたがい、エネルギーが低下し、精度が上がっていく一方、計算時間の増大も招く。それゆえ、いつでも最大の基底系を使えばいいというのではなく、対象とする化合物の大きさ、希望する信頼度、計算時間によって、最適の基底系を選択する必要がある。

次に、GAUSSIAN 82 を用いて、HF/OPT によって、基底関数系が 3-21G と STO-3G をそれぞれ使ったとき、どの程度の差が生じるかを調べるために、20 種の化合物について HOMO, LUMO の値を計算して検討を行った。これらの値を Table 2.2 に示す。それぞれの関係を図示したものは Fig. 2.2, Fig. 2.3 である。Fig. 2.2 からみて、3-21G によって計算された HOMO の値は STO-3G の場合に比べてやや高いことと、Fig. 2.3 からみて、3-21G によって計算された LUMO の値は STO-3G の場合に比べてより低いことがわかるが、両方の相関係数は非常に高い。つまり、同系統の化合物についての計算では基底関数系によって問題が生じないといえる。そのために、本研究は、基底関数系 STO-3G あるいは 3-21G を用いた。

Table 2.1 The Calculation of Basis Function Based on Lots of Basis Set

Basis Level	Basis Set	Basis Function	Energy	CPU Time	Ratio
M	STO-3G	12	-112.35167	1.83(sec)	1
DZ	3-21G	22	-113.22076	4.7	2.6
DZ	4-31G	22	-113.69166	5.2	2.8
DZP	6-31G*	34	-113.86633	31.9	17.4
DZP	6-31G**	40	-113.86974	43.2	23.6
TZP	6-311G**	48	-113.89909	68.4	37.4

Table 2.2 HOMO, LUMO Values of Various Compounds by HF Method with STO-3G and 3-21G Basis Set Especially

Compound	HOMO		LUMO	
	STO-3G	3-21G	STO-3G	3-21G
Ethane	0.46033	0.48864	0.65553	0.27713
Ethylene	0.33548	0.37973	0.32832	0.18665
Acetylene	0.36289	0.41220	0.41050	0.22579
Propylene	0.33784	0.35996	0.41192	0.18546
n-Butane	0.40792	0.44699	0.60910	0.25934
Isopentane	0.40602	0.42958	0.59404	0.25259
n-Pentane	0.39247	0.43374	0.59410	0.25829
Benzene	0.28269	0.33901	0.27079	0.15125
Toluene	0.27066	0.32624	0.27167	0.14989
m-Xylene	0.26434	0.32079	0.27346	0.14865
p-Xylene	0.25955	0.31460	0.27223	0.14844
Ethylbenzene	0.27143	0.32714	0.27127	0.14959
Styrene	0.22908	0.29205	0.21202	0.09933
Dichloromethane	0.39794	0.45182	0.29124	0.12053
Chloroform	0.42050	0.46756	0.22655	0.08102
Carbon tetrachloride	0.43729	0.48067	0.17350	0.04702
1,1-Dichloroethane	0.38771	0.44173	0.29458	0.13093
Acetone	0.32068	0.40003	0.29669	0.16569
Formaldehyde	0.35438	0.43293	0.28198	0.14746
Acetoaldehyde	0.33666	0.41544	0.29112	0.16156

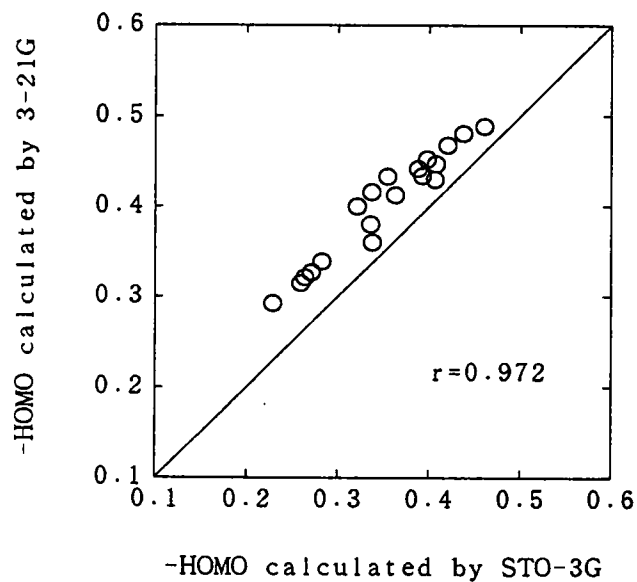


Fig. 2.2 The relation between HOMO calculated by STO-3G and HOMO calculated by 3-21G(n=20)

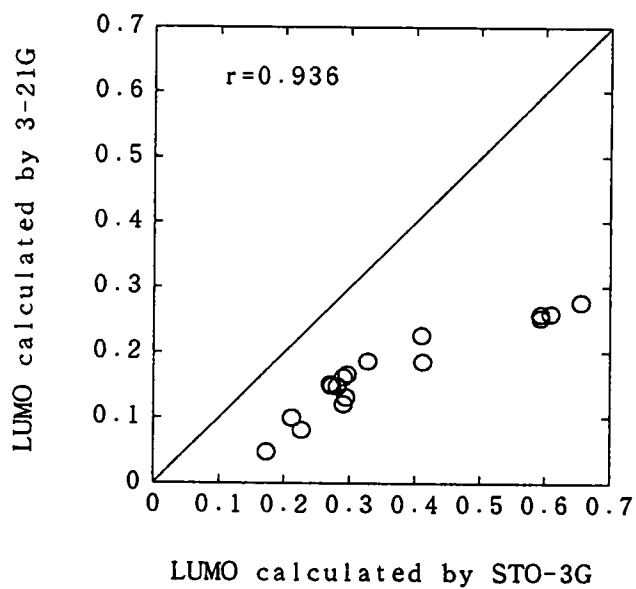


Fig. 2.3 The relation between LUMO calculated by STO-3G and LUMO calculated by 3-21G(n=20)

2. 4 パターン認識手法

上述したように、分子軌道法によって多くの分子の構造特性が得られる。これらの分子特性を用いて、炭化水素類の大気汚染物質としての光化学反応と生体反応に及ぼす影響に関する評価をどう検討していくかは、非常に重要である。解析方法もいろいろ考えられるが、本研究では、多くの解析方法、たとえば、数量化理論、因子分析、クラスター分析、判別分析、回帰分析、パターン認識手法を検討した結果、光化学反応に関しては回帰分析、生体反応に関してはパターン認識手法と回帰分析とを用いることにした。

パターンとは、ある対象・事象を、それらがもつ顕在的、潜在的な特徴を使って客観的に表現したものである。パターン認識は、そのパターンがいかなるクラス（カテゴリ）に属するものであるかを一定の論理に基づいて予測または決定することである⁴⁾。パターン認識システムは、一般的に入力（input）、前処理（preprocessing）、特徴抽出（feature selection）、分類（data set analysis）、出力（output）という形である。前処理は、各クラス間の分離をよくするために、スケーリング（scaling）などの数値計算をほどこすことである。特徴抽出は、クラス分類のために、有効な特徴（記述子 descriptor ともいう）を fisher 比などによって選び出すことである。分類には、このシステムでもっとも重要な部分で、大きく分けて教師つき学習（supervised learning）、教師なし学習（unsupervised learning）、図示法などがある。

以上述べたパターン認識手法は種々の分野に応用されており、化学もその一分野である⁴⁾。現在、これを支援するコンピュータシステム ADAPT（Automated Data Analysis using Pattern-recognition Techniques）が開発されており⁵⁾、多くの成果が挙げられている。

次に、パターン認識手法を用いた一、二の研究例を以下に紹介する。

1) パターン認識手法による精神安定剤と鎮静剤の分類に関する研究

1975 年 Stuper と Jurs²⁶⁾ は、140 種の精神安定剤 (tranquilizer) と 79 種の鎮静剤 (sedative) 化合物について、パターン認識手法の一つ、教師つき学習法による分類を検討した。これらの化合物の中に、精神安定作用および鎮静作用あるいは催眠作用を併せもつものが多いので、どちらが主作用であるかによって、教師つき学習法によって二つのクラスに分ける。用いた記述子は 69 種がある。69 種すべての記述子と、重み符号法 (weight-sign) という特徴抽出によって得られた 40 種の記述子をそれぞれ用いて、訓練 (training) および予測を行った。その結果、69 種の記述子によって、分類が全部正解であった。また、40 種の記述子によって得られた予測率は、90%であったことが報告されている。

2) パターン認識手法によるジャ香化合物の構造活性に関する研究

1986 年 Narvaez²⁷⁾ らが 148 種の bicyclo-と tricyclo-benzenoids 化合物 (67 種のジャ香をもつ物質と 81 種のジャ香をもたない物質) について、パターン認識による構造活性の研究を行った。47 種の記述子を用いて、最小二乗学習機 (least squares linear learning machine) という特徴抽出によって、二つの分類に対して 14 種の記述子が得られた。この結果を用いて、148 種の物質に入っていない 16 種の化合物の分類を予測したところ、全部正解であった。

そのほか、パターン認識による、薬理学²⁸⁾、生理学²⁹⁾、構造活性相関^{30, 31)}などの研究が多くある。

2. 5 あとがき

以上は、本研究で用いた分子の構造特性と、プログラム GAUSSIAN 82 の計算手順並びに解析方法であるパターン認識手法について述べた。また、GAUSSIAN 82 によつて、基底関数系 ST0-3G と 3-21G とを比較検討した結果、両者の相関関係がかなり高いことが明らかになった。

参考文献

- 1) W. P. L. Carter and R. Atkinson: An Experimental Study of Incremental Hydrocarbon Reactivity, Environ. Sci. Technol., 21, 670~679(1987).
- 2) W. P. L. Carter and R. Atkinson: Computer Modeling Study of Incremental Hydrocarbon Reactivity, Environ. Sci. Technol., 23, 864~880 (1989).
- 3) T. NAKAJIMA and A. SATO: Enhanced Activity of Liver Drug-metabolizing Enzymes for Aromatic and Chlorinated Hydrocarbons Following Food Deprivation, Toxicol. Appl. Pharmacol., 50, 549~556(1979).
- 4) 佐々木慎一, 阿部英次, 高橋由雅, 高山千代蔵, 宮下芳勝: 化学者のためのパターン認識序説, 東京化学同人(1984).
- 5) 構造活性相関システム A D A P T, 第一版, 富士通株式会社(1988).
- 6) 米沢貞次郎, 永田信義, 加藤博史, 今村 詮, 諸熊奎治: 量子化学入門 (上, 下), 化学同人(1986).
- 7) 福井謙一: 化学反応と電子の軌道, 丸善(1979).
- 8) 永田信義: 量子生物学入門, 学会出版センター(1982).

- 9) 堀 憲治: ライブラリ・プログラムの紹介(65) -GAUSSIAN 80- 京都大学大型計算機センター, 19, 2, 98~108(1986).
- 10) J. S. Binkley, R. A. Whiteside, R. Krishnan, R. Seger, D. J. De Frees, H. B. Schlegel, S. Topiol, L. R. Kahn and J. A. Pople: GAUSSIAN 80, QCPE, 13, 406(1981).
- 11) 浅井美博, 立花明知, 寺前裕之, 小泉雅彦: ライブラリ・プログラムの紹介 (73) GAUSSIAN 82, 京都大学大型計算機センター, 19, 5, 389-403(1986).
- 12) Michael Frisch, GAUSSIAN User's Manual(1983).
- 13) P. Politzer, I. M. Elminyaw, P. Lane and R. L. McKenney, Jr.: A Computational Study of Some 1,4-Diaminobutanes and Their Protonated Forms, J. Mol. Structure, 60, 117~28(1989).
- 14) S. G. Cho, F. K. Cartledge, R. J. Unwalla and S. Profeta, Jr.: Rotational Potential Energy Function in Ethylchlorosilane, (chloromethyl) Methylsilane, and (chloromethyl)Chlorosilane: MM2, MNDO, and ab initio Calculations, J. Mol. Structure, 63, 79~100(1990).
- 15) T. Boulanger, D. P. Vercauteren, F. Durant and J. -M. Andre: 3- and 5-isoxazolol zwitterions: an ab initio Molecular Orbital Study Relating to GABA Agonism and Antagonism, J. theor. Biol., 127, 479~489 (1987).
- 16) H. -G. Mack, B. Steger and H. Oberhammer: The Effect of Fluorination on N=C and P=C Double Bonds. An ab initio Study, Chem. Phys. Lett., 129, 582~5(1986).
- 17) J. Baker: An Algorithm for the Location of Transition States, J. Comput. Chem., 7, 385~95(1986).

- 18) G. Schultz, I. Hargittai and P. Riedman: The Molecular Structure of Isothiazole from Electron Diffraction and ab initio Calculations, J. Mol. Structure, 176, 6~19(1988).
- 19) M. Honda and M. Tajima: Ab initio Study of Disulfide Bond, Part I. Contribution of d Polarization Functions, J. Mol. Structure, 136, 93~98(1986).
- 20) M. Honda and M. Tajima: Ab initio Study of Disulfide Bond, Part II. The Change in Atomic Distance between Sulphur Atoms on the Reduction of Disulphide to Dithiol, J. Mol. Structure, 204, 247~252(1990).
- 21) M. Aida and C. Nagata: Ab initio Molecular Orbital Study on the Thermostability of the Extreme Thermophile tRNA: Role of the Base Stacking, J. theor. Biol., 99, 599~608(1982).
- 22) H. Umeyama and S. Nakagawa: The pK_a Values of his 57-aspartate 102 Couple in the Active Site of Bovine Pancreatic β -Trypsin: a Molecular Orbital Study, J. theor. Biol., 99, 759~775(1982).
- 23) T. Hosoya and T. Fujii: A Molecular Orbital Study on the Oxidation of Hydrogen Donor Molecules by Peroxidase Compound II, J. theor. Biol., 100, 283~292(1983).
- 24) 末信克浩, 谷 誠治, 今村 詮: 分子軌道法によるイオンチャネルの透過機構の研究, 生物物理, S205(1985).
- 25) M. Aida: An ab initio Molecular Orbital Study on the Sequence-Dependency of DNA Conformation: an Evaluation of Intra- and Inter-strand Stacking Interaction Energy, J. theor. Biol., 130, 327~335 (1988).

- 26) A. J. Stuper and P. C. Jurs: Classification of Psychotropic Drugs as Sedatives or Tranquilizers Using Pattern Recognition Techniques. J. Am. Chem. Soc., 97, 182~187(1975).
- 27) J. N. Narvaez, B. K. Lavine and P. C. Jurs: Structure-activity Studies of Musk Odorants Using Pattern Recognition: Bicyclo- and Tricyclo-benzenoids, Chemical Senses, 11, 145~165(1986).
- 28) W. J. Dunn, S. Wold and Y. C. Martin: Structure-Activity Study of β -Adrenergic Agents Using the SIMCA Method of Pattern Recognition, J. Med. Chem., 21, 922~930(1978).
- 29) R. L. Doty, W. E. Brugger, P. C. Jurs, M. A. Orndorff, P. J. Sntder and L. D. Lowry: Intranasal Trigeminal Stimulation from Odorous Volatile: Psychometric Responses from Anosmic and Normal Humans, Physiology & Behavior, 20, 175~185(1978).
- 30) A. J. Stuper and P. C. Jurs: Structure-Activity Studies of Barbiturate Using Pattern Recognition Techniques, Journal of Pharmaceutical Sciences, 67, 745~751(1978).
- 31) C. I. Ham and P. C. Jurs: Structure-activity Studies of Musk Odorants Using Pattern-Recognition: Monocyclic Nitrobenzenes, Chemical Senses, 10, 491~505(1985).

第1編 大気中の炭化水素類の光化学反応に関連する研究

第3章 分子の構造特性と光化学反応速度定数の関連について

3. 1 はしがき

大気中の光化学反応は、炭化水素類の存在により複雑な様相を示すが、これらの反応に関する研究は、多くの研究者によりスモッグチャンバーを用いた実験などによって行われている^{1,2)}。炭化水素類の反応性に関して、特に各炭化水素の反応性の大小を判断する指標として、もつともよいとされているものは、大気中の各ラジカルとの素反応速度定数であろう²⁾。

現在、反応速度定数の値は、ほとんど実験により定められているが、最近理論的に求めようとする動きも始まっている。実験により反応速度定数を求めようとする場合、反応が気相反応でもあるので、実験条件の影響を受けるという技術的困難さがある。たとえば、蒸気圧が低い、または、反応性が低いなどの特性をもつ炭化水素類の反応速度定数は実験によって求めるのが非常に難しい^{2,3)}。一方、絶対反応速度理論による反応速度定数の決定についても、現実には簡単な気相反応に限られ、複雑な化学反応では、活性化エントロピーなどの理論的算出がほとんど不可能に近いため、速度定数を求めることは、きわめて難しい^{4,5)}。

一方、大気中の光化学スモッグ発生のメカニズムをコンピュータモデリングによって解明しようとする研究が多く行われている。このようなモデルでは、大気中の各種物質と OH, O₃, O, NO₃ などのラジカルとの素反応速度定数の値が不可欠となる²⁾。

それゆえ、本章では、GAUSSIAN 82 によって得られた反応性指数 HOMO と LUMO

の値を用いて、大気中に存在する炭化水素類の光化学反応速度定数との関連を検討し、さらに PCBs (polychlorobiphenyls) 化合物の反応速度定数の推定を試みる。

3. 2 大気中の炭化水素類の挙動

炭化水素類はいろいろあるが、基本的にはパラフィン系、オレフィン系、芳香族系とアセチレン系などに分けられる。これらの炭化水素類が重要視されてきたのは 1970 年ころのことである²⁾。日本では、大気中の非メタン炭化水素類の測定は 1970 年から開始されたが、おのこの炭化水素の測定例はまだ少ないようである^{6,7)}。一般的には大気中ではパラフィン系はもつとも濃度が高く、その次は芳香族、オレフィン系の順になる傾向がある。比較的濃度の高いのは、パラフィン系中では ethane, n-butane, オレフィン系中では ethylene, propylene, 芳香族系中では p-xylene, toluene などである^{2,8)}。

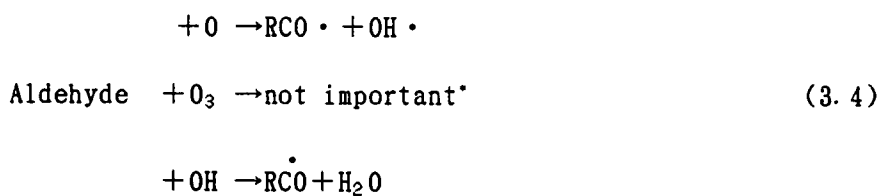
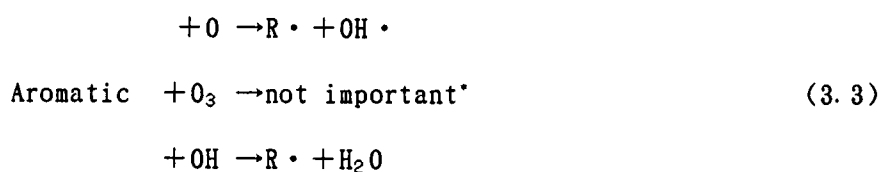
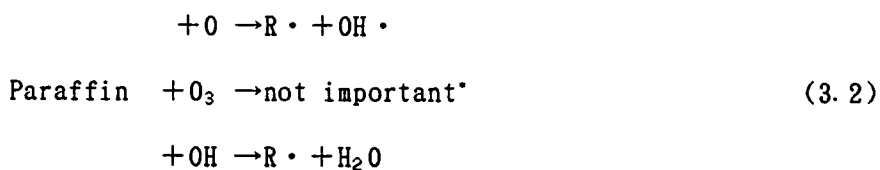
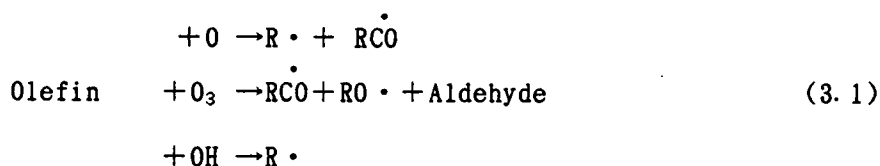
大気中には炭化水素類のほかに、NO_x や酸素分子などが共存しているため、その反応はきわめて複雑である。しかし、大気中の光化学反応では、OH ラジカルをはじめ、O, O₃, RO₂, RCO などのラジカルと炭化水素類との反応が主体をなしていると考えられている²⁾。これらのおもなラジカルが、大気中の炭化水素類に対する反応速度定数 (ppm⁻¹・min⁻¹) を示すと、大体以下のようである²⁾。

O	10 ¹ ~ 10 ⁴
OH	10 ¹ ~ 10 ⁵
HO ₂	10 ⁻² ~ 10 ⁻¹
RO	10 ⁻⁵ ~ 10 ²

$$RO_2 \quad 10^{-2} \sim 10^{-1}$$

$$O_3 \quad 10^{-3} \sim 10^{-1}$$

これらの反応特性について、いくつかのラジカルと炭化水素類を機構的にみると、次のようにまとめることができる⁹⁾。



*: 反応速度が非常に遅い。

以上の反応は、オレフィン系、パラフィン系、芳香族系およびアルデヒド系と

OH, O_3 , O ラジカルとの反応様式である。ここでは、OH が奇数の電子、O と O_3 が偶数の電子をもつため、炭化水素類（偶数の電子をもつ）と反応するとき、OH は奇数のラジカル（通常 1）、O と O_3 は偶数のラジカル（通常 0 か 2）を生じなければならないので、以上のような生成物を発生する。また、各反応式からみてわかるように、O, O_3 および OH と炭化水素類の反応は、R, RCO, RO のようなラジカルを生じる。R は水素原子あるいはアルケル基である。 O_3 の反応に関し、オレフィン系を除いて、パラフィン系、芳香族系とアルデヒド系との反応速度は非常に遅いので、無視できると考えられる。

以上の反応機構については、大気の大気圏に限られている。すなわち、大気圏では太陽からの紫外線がオゾンによって吸収されてしまうために、炭化水素類の吸収帯に相当する波長が非常に弱くなっているため、大気圏における炭化水素類は、励起されることなく、基底状態で反応している。ところが、成層圏では不飽和炭化水素の吸収帯に相当する波長の光が強いため、不飽和炭化水素は励起状態を経て反応すると考えられる^{2.10)}。

炭化水素類の反応性に関して、OH ラジカルがもっとも重要である。これは、スモッグチャンバー実験結果では、各種炭化水素の相対的消滅速度がそれぞれの炭化水素と OH の素反応速度定数比によく一致し、また素反応速度定数に基づいたコンピューターモデリング結果では、それぞれの炭化水素の消滅速度などに対して OH ラジカルの寄与が大きいからである^{2.11.12)}。

3. 3 従来の研究

OH ラジカルを始め、各種のラジカルと炭化水素類の素反応速度定数の決定は実験によるものと理論化学による計算によるものとの 2 通りがあるが、実験に

よるものがほとんどである。

実験による素反応速度定数の決定法は、絶対法と相対速度法の二つに分けられる。絶対法には、おもに放電流動法 (discharge flow) と閃光分解法 (flash photolysis) がある。相対速度法は、化学反応システムにおいて、二つあるいは二つ以上の化合物の相対消滅速度によるものである。この方法では、正確な速度定数を求めるには、化合物の消滅過程は、あるラジカルとの反応のみであるか、ほかの消滅反応があれば、それを考慮したものでなければならない。また、それらの濃度の検出方法として、現在、高感度なもの、たとえば、共鳴吸収法 (resonance absorption RA) やレーザ励起蛍光法 (laser-induced fluorescence LIF) などが用いられている。

しかし、実験による素反応速度定数の決定は、測定精度が上がっているにもかかわらず、気相反応であるので実験条件によって測定値が変動するという技術的困難さがなお残る。たとえば、わずかな不純物の存在や器壁の影響で、反応物が分解してしまうことがある。また、蒸気圧が低い、反応性が低い、もしくは反応チャンバー器壁に吸収されやすいなどの性質をもつ炭化水素類の反応速度定数を、実験によって求めることは非常に困難である^{2,3)}。既存の速度定数もしばしば見直され、誤りを指摘された例が非常に多い。

一方、理論化学における Eyring の絶対反応速度論によって素反応速度定数を求めようとする動きもある^{4,5)}。これによって速度定数を求めるには、遷移状態の構造、全エネルギーおよび基準振動数という三つのデータが必要である。しかし、この理論を用いて、かなりの成功をおさめたのは、簡単な系の、主として気相反応を取り扱った場合に限られていた。大半の複雑な有機化学反応について、実際上は、活性化エントロピーなどの理論的算出がほとんど不可能に近いため、速度定数を求めるにはきわめて困難である。

しかし、大気汚染物質の膨大さと、前述した実験や理論による速度定数の推定の制限があることから、大気中の汚染物質の素反応速度定数の推定の簡便方法が確立する必要がある。そのため、現在いくつかの簡便法が提案されている。たとえば、大気汚染物質である PCBs (polychlorobiphenyls), PCDDs (polychlorodibenzo-p-dioxins) と PCDFs (polychlorodibenzofurans) などの物質は、ごくわずかな PCBs 物質を除いて、実験によって速度定数の推定が困難なので、R. Atkinson³⁾ は次のような計算式を提案した。

$$\log K (\text{cm}^3 \text{mol}^{-1} \text{s}^{-1}) = -11.64 - 1.31 \sum \sigma^+ \quad (3.5)$$

ここに、 $\sum \sigma^+$ は求電子的な置換定数で次のように計算される。①立体障害が無視され、o-位置の求電子置換定数は p-位置のそれと等しいと考える。② $\sum \sigma^+$ は、芳香環に接するすべての置換基の求電子置換定数の総和である。③ OH ラジカルは、 $\sum \sigma^+$ がもつとも低い値を生じるところに、反応する。④すべての位置が開いていないとき、反応が起こる位置は、m-位置として扱う。

そのほか、C-H 結合の解離エネルギー、あるいは液相の反応速度定数を用いて気相反応の速度定数の推定を行う方法などがある^{13,14)}。

3. 4 研究方法と対象物質

本研究では、第2章で述べたように分子軌道法によって、反応性指数 HOMO, LUMO を計算し、各ラジカルとの反応速度定数との関係を回帰分析によって検討した。計算を行った対象物質を Table 3.1 に示す。

対象物質はすべて大気中のおもな物質であり、不飽和炭化水素、飽和炭化水素と芳香族炭化水素の3種類に分けられる^{2,7)}。このうち、不飽和炭化水素、芳

Table 3.1 List of Calculated Compounds

No.	Test Compounds
	A l k e n e
1	Ethene
2	Propene
3	1-Butene
4	Isobutene
5	cis-2-Butene
6	trans-2-Butene
7	2-Methyl. 2-butene
8	2.3-Dimethyl. 2-butene
9	1-Pentene
10	2-Pentene
11	2-Methyl. 1-pentene
12	1-Hexene
	D i e n e
13	1.3-Butadiene
14	cis-1.3-Pentadiene
15	Isoprene
16	2.4-Hexadiene
	A l k y n e
17	Acetylene
18	Propyne
19	1-Butyne
	A l k a n e
20	Methane
21	Ethane
22	Propane
23	Butane
24	Isobutane
25	n-Pentane
26	Neopentane
27	2-Methylbutane
28	2.3-Dimethylbutane
29	2-Methylpentane
30	3-Methylpentane
31	n-Hexane
32	n-Heptane
33	n-Octane
	A r o m a t i c
34	Benzene
35	Toluene
36	Ethylbenzene
37	o-Xylene
38	m-Xylene
39	p-Xylene

香族炭化水素などといった種類の活性化化合物が二次汚染物質を生成する反応機構に関しては多くの研究がなされている²⁾。¹⁵⁾。しかし、最近では飽和炭化水素、フロンガスといった種類の不活性物質までも大気中に増大してきて、このような不活性炭化水素類も無視できないという見解がみられる。というのは、一つには不活性炭化水素類が遠方までゆっくり時間をかけ反応しながら運ばれ、長い影響を与える可能性があるからである。また、不活性炭化水素類が対流圏では安定であるが、対流圏上層の成層圏以上に移ると、強烈な太陽紫外線の照射を受けるために、化学反応が起こることがある²⁾。最近、フロンガスが成層圏で反応が起こり、オゾン圏を減少し、話題になったのはその顕著な一例である¹⁶⁾。さらに将来 SST (超音速航空機) など高々度飛行体の発達状況からみると、炭化水素類の成層圏における化学的挙動が問題となることは十分に予想される。そのゆえ、本研究では、活性炭化水素類のみならず、不活性炭化水素類にも注目して、電子状態を調

べ、反応速度定数との関連を検討した。

また、文献から得られた各素反応速度定数が、一般的な実験条件のもとで行われたものであるので、炭化水素類は、励起されることなく、基底状態で反応していると考えられる。そのため、ここで行った計算は、すべて基底状態におけるものである。以下の各章も同様である。

3. 5 結果と考察

3. 5. 1 不飽和炭化水素

19 種の不飽和炭化水素化合物ごとに、計算結果から得られた HOMO, LUMO の値を Table 3.2 に示す。この表には、19 物質について、OH ラジカルとの反応速度定数、および、1~8 までの 8 つの物質について、それぞれ NO_3 , O_3 , O との反応速度定数の値をあわせて示した。これらの反応速度定数の値は、文献 (12, 17~19) より得たものであるが、同一物質について、文献により異なった値が示されている場合には、その算術平均値を採用した。

この表から最小二乗法によって、 $-HOMO$, $LUMO-HOMO$ の値と、各ラジカルに対する反応速度定数との相関係数と回帰式を Table 3.3 に示す。*でつけられているのは、 $\alpha=0.01$ の場合に相関係数が有意であることを示す。X は、 $-HOMO$ の値または $LUMO-HOMO$ の値、Y は反応速度定数の値を示している。これらのいずれにおいても、HOMO, $LUMO-HOMO$ の値と、各ラジカルに対する反応速度定数との間に、よい対応関係が得られた。Fig. 3.1~Fig. 3.4 は、一例として、アルケン系化合物について、計算によって得られた HOMO の値、と各ラジカル (OH, NO_3 , O_3 , O) に対する反応速度定数との関係を示したものである。

言い換えれば、電子供与性が高いほど各ラジカルとの反応速度定数が小さくな

Table 3.2 List of Calculated Values and Rate Constants for the Gas-phase Reactions of OH, NO₃, O₃, O Radicals with Unsaturated Hydrocarbon Compounds in the Atmosphere at 298±2K

Test Compounds	HOMO (AU) ^a	LUMO (AU)	K _{OH}	Rate Constant (cm ³ mol ⁻¹ s ⁻¹) ^b		
				K _{NO₃}	K _{O₃}	K _O
A l k e n e						
1 Ethene	-0.33548	0.32832	5.33×10 ⁻¹² c	9.3×10 ⁻¹⁶ d	1.9×10 ⁻¹⁸ d	6.2×10 ⁻¹³ d
2 Propene	-0.31516	0.32780	25.35×10 ⁻¹²	5.3×10 ⁻¹⁵	1.3×10 ⁻¹⁷	3.6×10 ⁻¹²
3 1-Butene	-0.31374	0.32771	35.17×10 ⁻¹²	7.8×10 ⁻¹⁵	1.2×10 ⁻¹⁷	3.6×10 ⁻¹²
4 Isobutene	-0.29991	0.32957	64.6×10 ⁻¹²	1.1×10 ⁻¹³	1.4×10 ⁻¹⁶	1.5×10 ⁻¹¹
5 cis-2-Butene	-0.29862	0.32907	57.45×10 ⁻¹²	1.8×10 ⁻¹³	1.6×10 ⁻¹⁶	1.5×10 ⁻¹¹
6 trans-2-Butene	-0.29785	0.32945	70.65×10 ⁻¹²	1.4×10 ⁻¹³	2.6×10 ⁻¹⁶	1.8×10 ⁻¹¹
7 2-Methyl, 2-butene	-0.28426	0.32916	98.5×10 ⁻¹²	5.5×10 ⁻¹²	4.9×10 ⁻¹⁶	5.0×10 ⁻¹¹
8 2,3-Dimethyl, 2-butene	-0.27206	0.32718	131.5×10 ⁻¹²	3.7×10 ⁻¹¹	1.5×10 ⁻¹⁵	6.4×10 ⁻¹¹
9 1-Pentene	-0.31221	0.32805	42.5×10 ⁻¹²	-	-	-
10 2-Pentene	-0.29604	0.32742	62.4×10 ⁻¹²	-	-	-
11 2-Methyl, 1-pentene	-0.29696	0.33494	62.6×10 ⁻¹²	-	-	-
12 1-Hexene	-0.30971	0.33081	31.2×10 ⁻¹²	-	-	-
D i e n e						
13 1,3-Butadiene	-0.27617	0.25604	68.5×10 ⁻¹² e	-	-	-
14 cis-1,3-Pentadiene	-0.26629	0.25820	103×10 ⁻¹²	-	-	-
15 Isoprene	-0.26959	0.25769	101×10 ⁻¹²	-	-	-
16 2,4-Hexadiene	-0.25384	0.25908	138×10 ⁻¹²	-	-	-
A l k y n e						
17 Acetylene	-0.36289	0.41050	8.8×10 ⁻¹³ f	-	-	-
18 Propylene	-0.33784	0.41192	62.1×10 ⁻¹³	-	-	-
19 1-Butyne	-0.33349	0.41000	82.5×10 ⁻¹³	-	-	-

a: 1 AU= 27.211608 eV. b: In Table 3.2 and the following we give a mean literature value.
c: Reference 12. d: Reference 17. e: Reference 18. f: Reference 19.

Table 3.3 Correlation Coefficient and Regression Formula between Calculated Reactivity Indices HOMO, LUMO-HOMO of Olefin in Air and Rate Constants for the Gas-phase Reaction of OH, NO₃, O₃ and O with These Compounds.

Rate Constants	HOMO		LUMO-HOMO	
	Regression Formula	Correlation Coefficient	Regression Formula	Correlation Coefficient
Alkene				
OH(n=11)	$\log Y = -20.7X - 4.07$	-0.942*	$\log Y = -20.5X + 2.58$	-0.936*
NO ₃ (n=8)	$\log Y = -77.4X + 10.4$	-0.981*	$\log Y = -77.4X + 35.9$	-0.980*
O ₃ (n=8)	$\log Y = -48.6X - 1.42$	-0.980*	$\log Y = -48.2X + 14.3$	-0.971*
O(n=8)	$\log Y = -33.6X - 0.832$	-0.986*	$\log Y = -33.4X + 10.1$	-0.978*
Diene				
OH(n=4)	$\log Y = -12.7X - 6.61$	-0.955	$\log Y = -14.3X - 2.50$	-0.938
Alkyne				
OH(n=3)	$\log Y = -35.5X + 0.785$	-1.00*	$\log Y = -35.6X + 15.5$	-0.996

X: Calculated reactivity indices HOMO or LUMO-HOMO.

Y: Rate constants for the gas-phase reaction of radical OH, NO₃, O₃, O with hydrocarbon in air.

*: $\rho < 0.01$

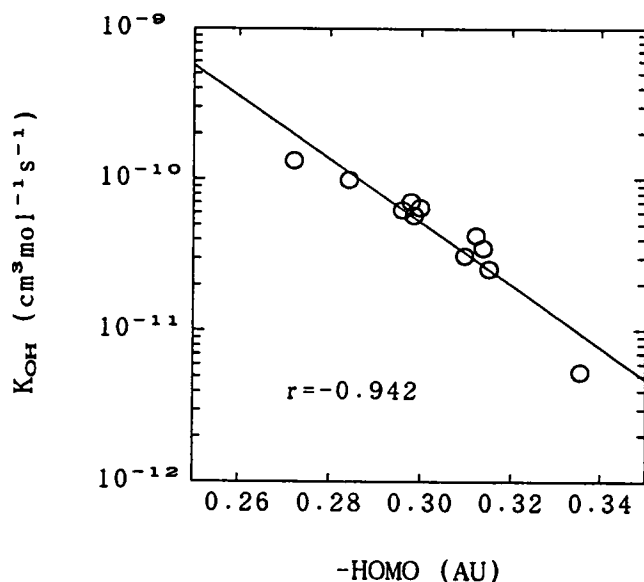


Fig. 3.1 The relation between the calculated values of HOMO of alkane compounds and the rate constants for the gas-phase reactions of OH radical with these compounds(n=12)

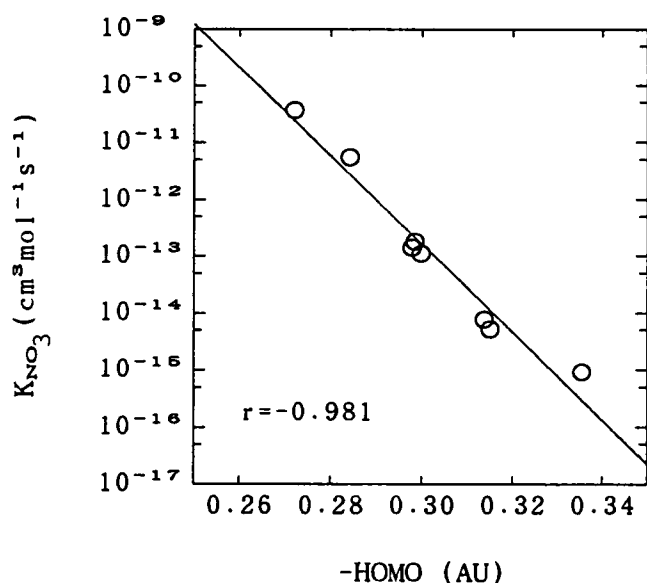


Fig. 3.2 The relation between the calculated values of HOMO of alkene compounds and the rate constants for the gas-phase reactions of NO_3 radical with these compounds(n=8)

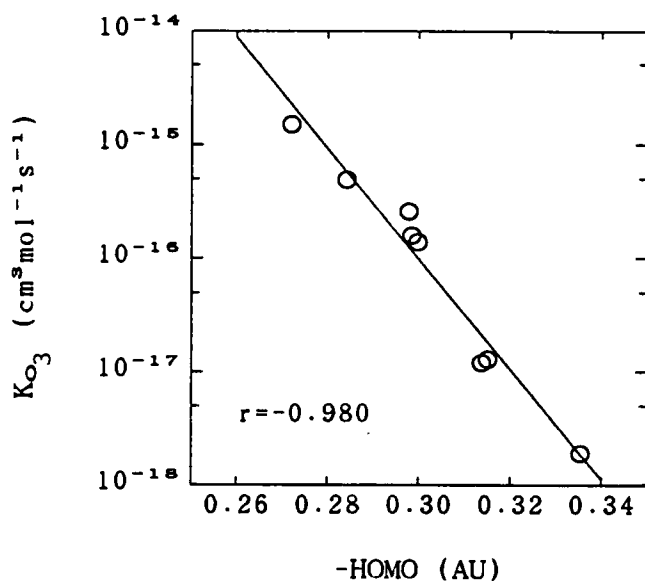


Fig. 3.3 The relation between the calculated values of HOMO of alkene compounds and the rate constants for the gas-phase reactions of O_3 radical with these compounds ($n=8$)

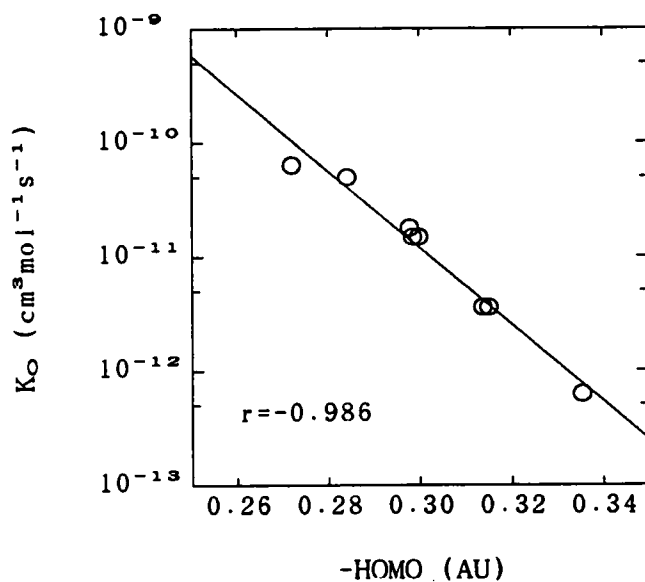


Fig. 3.4 The relation between the calculated values of HOMO of alkene compounds and the rate constants for the gas-phase reactions of O radical with these compounds ($n=8$)

ること、電子供与性と電子親和性の差の絶対値（この値が分子の最大波長のエネルギーに相当する）が高いほど反応速度定数が小さくなることがわかる。このような図表を利用して、電子状態を調べた上で、ほかの化合物の反応速度定数の類推が可能であることを示している。

大気中のアルケン系化合物の反応性を、計算によって得られた HOMO および LUMO-HOMO 値から推定すると、2,3-Dimethyl,2-butene > 2-Methyl,2-butene > trans-2-Butene ~ Isobutene ~ cis-Butene ~ 2-Pentene ~ 2-Methyl,1-pentene > 1-Pentene ~ 1-Hexene ~ 1-Butene > Propene > Ethene の順になることが考えられる。

また、ジエン系とアルキン系化合物については、Table 3.2 から、ジエン系化合物の反応性はアルケン系化合物より高く、アルキン系化合物の反応性はアルケン系より低いことが推定される。

3.5.2 飽和炭化水素

Table 3.4 には 14 種の飽和炭化水素化合物について計算した HOMO, LUMO の値を示している。また、14 種の物質について、文献(12)より得た、ラジカル OH に対する反応速度定数を示した。Fig. 3.5 と Fig. 3.6 は -HOMO および LUMO-HOMO の値と反応速度定数との関係を図示したものである。これらの場合にも、両者の間にはよい対応関係が得られている。得られた回帰式は、以下のとおりである。

$$\log Y = -19.0 X - 3.90 \quad (n=14, r=-0.963) \quad (3.6)$$

$$\log Y = -9.58 X - 1.95 \quad (n=14, r=-0.965) \quad (3.7)$$

ここに、X はそれぞれ -HOMO と LUMO-HOMO の値であり、Y は速度定数の値である。

Table 3.4 List of Calculated Values and Rate Constants for the Gas-phase Reactions of OH with Saturated Hydrocarbon Compounds in the Atmosphere at $298 \pm 2\text{K}$

Test Compounds	HOMO (AU)	LUMO (AU)	Rate Constant ^c $K_{\text{OH}}(\text{cm}^3\text{mol}^{-1}\text{s}^{-1})$
20 Methane	-0.52049	0.71921	8.34×10^{-15}
21 Ethane	-0.46033	0.65553	2.865×10^{-12}
22 Propane	-0.43035	0.63136	1.61×10^{-12}
23 Butane	-0.40792	0.60910	3.228×10^{-12}
24 Isobutane	-0.41252	0.60865	3.2×10^{-12}
25 n-Pentane	-0.39247	0.59410	3.74×10^{-12}
26 Neopentane	-0.40347	0.59510	1.04×10^{-12}
27 2-Methylbutane	-0.40602	0.59404	3.78×10^{-12}
28 2,3-Dimethylbutane	-0.39267	0.58481	5.67×10^{-12}
29 2-Methylpentane	-0.38706	0.58264	5.0×10^{-12}
30 3-Methylpentane	-0.38570	0.58177	6.8×10^{-12}
31 n-Hexane	-0.38133	0.58354	5.9×10^{-12}
32 n-Heptane	-0.37305	0.57581	6.15×10^{-12}
33 n-Octane	-0.36673	0.57000	8.42×10^{-12}

c: Reference 12.

したがって、飽和炭化水素化合物の反応速度定数についても、HOMO または LUMO-HOMO の値から反応速度定数の類推が可能であると思われる。

また、大気中のおもな飽和炭化水素化合物の反応性が $n\text{-Octane} > n\text{-Heptane} > n\text{-Hexane} > 2\text{-Methylpentane} \sim 3\text{-Methylpentane} > 2,3\text{-Dimethyl butane} \sim n\text{-Pentane} > 2\text{-Methylbutane} \sim \text{Neopentane} \sim \text{Butane} > \text{Isobutane} > \text{Propane} > \text{Ethane} > \text{Methane}$ の順になることが計算結果からも推定できる。

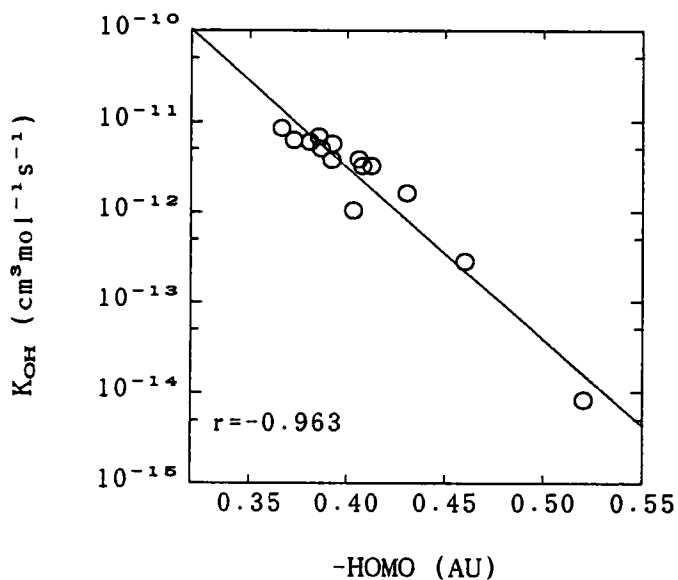


Fig. 3.5 The relation between the calculated values of HOMO of saturated compounds and the rate constants for the gas-phase reactions of OH radical with these compounds (n=14)

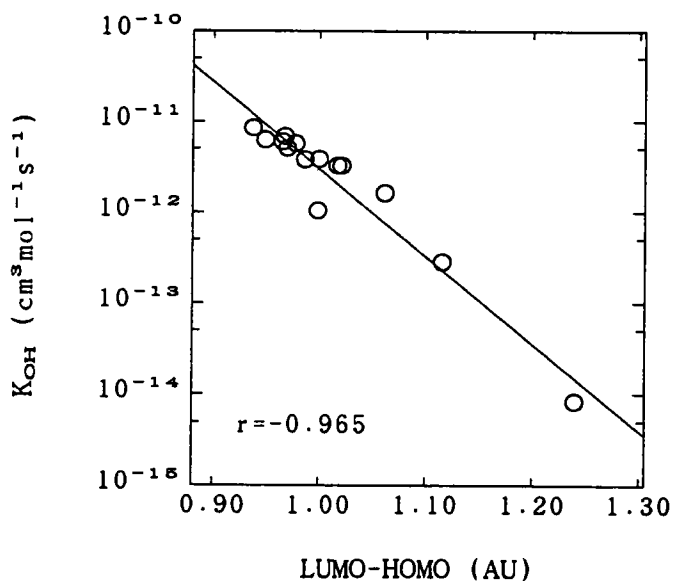


Fig. 3.6 The relation between the calculated values of LUMO-HOMO of saturated compounds and the rate constants for the gas-phase reactions of OH radical with these compounds (n=14)

3.5.3 芳香族炭化水素

Table 3.5 には 6 種の芳香族炭化水素化合物の計算結果と、文献 (12) から得られたラジカル OH に対する反応速度定数を示している。Fig. 3.8 と Fig. 3.9 はこれらの関係を図示したものである。3.5.1, 3.5.2 の結果と同じように HOMO, LUMO-HOMO の値と反応速度定数との間により相関が得られた。得られた回帰式は、以下のとおりである。

$$\log Y = -48.1 X + 1.82 \quad (n=6, \quad r=-0.920) \quad (3.8)$$

$$\log Y = -51.7 X + 16.9 \quad (n=6, \quad r=-0.895) \quad (3.9)$$

ここに、X と Y のもつ意味が 3.5.2 と同様である。

これによって、芳香族炭化水素化合物の反応速度定数の類推も可能であると考えられる。また、アルキルベンゼンの反応性がベンゼンより高いことは、反応速度定数の大小、と計算によって得られた HOMO および LUMO-HOMO の値の大小から容易に判断される。

Table 3.5 List of Calculated Values and Rate Constants for the Gas-phase Reactions of OH with Aromatic Compounds in the Atmosphere at $298 \pm 2K$

Test Compounds	HOMO (AU)	LUMO (AU)	Rate Constant ^c $K_{OH}(\text{cm}^3\text{mol}^{-1}\text{s}^{-1})$
34 Benzene	-0.28269	0.27079	1.35×10^{-12}
35 Toluene	-0.27066	0.27167	6.1×10^{-12}
36 Ethylbenzene	-0.27143	0.27127	7.95×10^{-12}
37 o-Xylene	-0.26394	0.27294	14×10^{-12}
38 m-Xylene	-0.26434	0.27346	22.3×10^{-12}
39 p-Xylene	-0.25955	0.27223	12.7×10^{-12}

c: Reference 12.

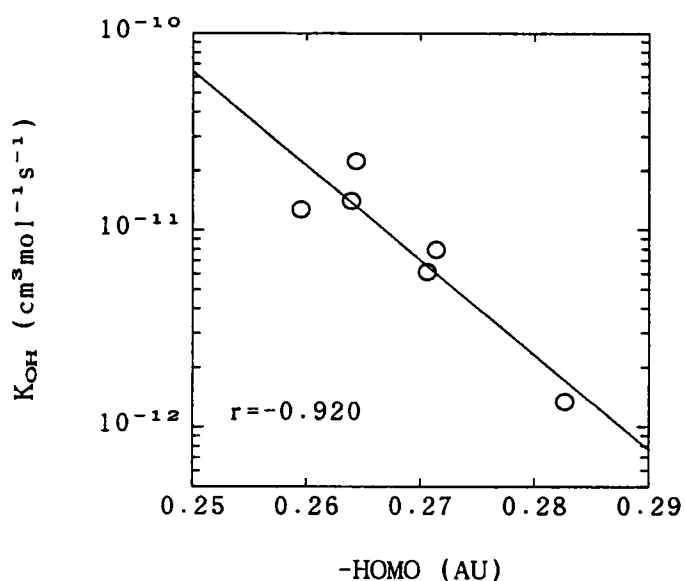


Fig. 3.7 The relation between the calculated values of HOMO of aromatic compounds and the rate constants for the gas-phase reactions of OH radical with these compounds($n=6$)

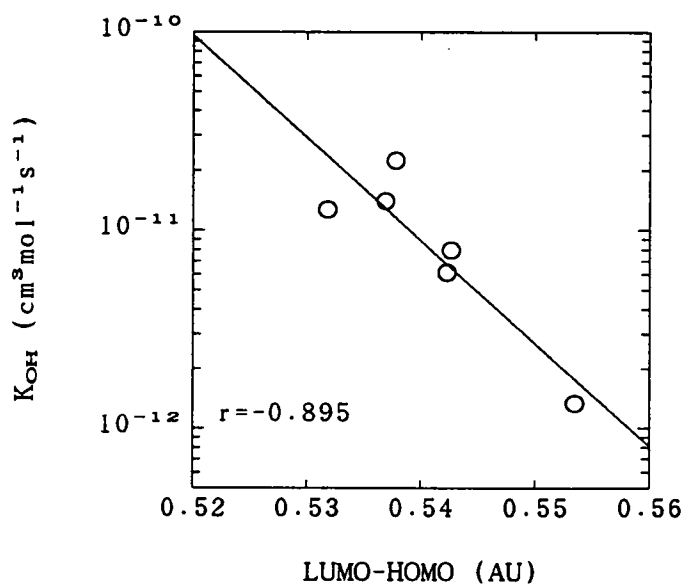


Fig. 3.8 The relation between the calculated values of LUMO-HOMO of aromatic compounds and the rate constants for the gas-phase reactions of OH radical with these compounds($n=6$)

この結果を用いて、PCBs 化合物の速度定数の推定を試みた。分子軌道法の計算によって得られた HOMO の値、芳香族炭化水素の回帰式 (3.8) によって求めた速度定数の値、と R. Atkinson の (3.5) 式によって得られた推定値および実験値²⁰⁾をあわせて Table 3.6 に示した。表からわかるように、今回得られた推定値は R. Atkinson の推定値とともに、実験値とほぼ同程度の値が得られた。

Table 3.6 The Comparison of Calculated Rate Constants, Experimental Data and the Values Calculated by R. Atkinson for OH Radical Addition to Biphenyl and the PCB's, together with Calculated HOMO Values of These Compounds.

chloro- biphenyl	HOMO (AU)	$K \times 10^{12}, \text{cm}^3 \text{mol}^{-1} \text{s}^{-1}$		
		this work	R. Atkinson ^g	Obsd ^H
0-	-0.26790	8.6	7.9	8.5
2-	-0.27255	5.1	3.1-4.7	2.9
3-	-0.27343	4.7	3.1-4.7	5.4
4-	-0.27198	5.5	3.1-4.7	3.9

g: Reference 3. H: Reference 20.

3. 6 結 論

本章では、大気中のおもな 39 種の炭化水素化合物について、HOMO, LUMO の値を計算した。得られた HOMO および LUMO-HOMO の値と、ラジカル OH に対する反応速度定数との間には、同類化合物についてかなり良好な対応関係が得られた。また、8 種のアルケン系炭化水素についても HOMO および LUMO-HOMO の値

と、ラジカル NO_3 , O_3 , O に対する反応速度定数との間により対応関係が得られた。これを用いて、PCBs 化合物の速度定数を予測したところ、従来の推定式とともに、実測値とほぼ同程度の値が得られた。これらの結果から、HOMO と LUMO の値を求めれば、反応速度定数が推定しうることを示した。

なお、今回反応速度定数との関連を検討するにあたって、文献から得られた反応速度定数の実験値がすべて常温 (298K 前後) で行われたので、ほかの温度における反応速度定数の場合にはどう対応していくか、今後の課題として残っている。また、今回の炭化水素類については、対流圏において励起されることなく、基底状態で反応していると考えたが、成層圏において励起状態で反応している場合、速度定数がどう変わるかを検討する余地がある。

参考文献

- 1) D. J. Kewley: The Effect upon the Photostationary State Relationship when Clear Air and Photochemical Smog Mix, *Atmos. Environ.*, 14, 1445 ~1448(1980).
- 2) 鈴木 伸編: 大気的光化学, 東京大学出版会(1979).
- 3) R. Atkison: Estimation of OH Radical Reaction Rate Constants and Atmospheric Lifetimes for Polychlorobiphenyls, Dibenzo- p -dioxins, and Dibenzofurans, *Environ. Sci. Technol.*, 21, 305~307(1987).
- 4) 藤本 博, 山辺信一, 稲垣都士: 有機反応と軌道概念, 177-194, 化学同人(1986).
- 5) 米沢貞次郎, 永田信義, 加藤博史, 今村 詮, 諸熊奎治: 量子化学入門 (上), 203~206, 化学同人(1986).

- 6) 環境庁大気保全局大気規制課編：日本の大気汚染状況，63，行政(1988)。
- 7) 磯野謙治：大気汚染物質の動態，1～17，東京大学出版会(1979)。
- 8) E. R. Stephens and F. R. Burleson: Analysis of the Atmosphere for Light Hydrocarbons. J. Air Poll. Control Assoc., 17, 147(1967)。
- 9) J. H. Seinfeld: Air Pollution—Physical and Chemical Fundamentals, 159～170, McGraw-Hill(1975)。
- 10) 米沢貞次郎：有機光化学と量子化学，化学の領域増刊，93（有機光化学，松浦輝男，野崎 一編集），9～23，南江堂(1970)。
- 11) K. R. Darnall, A. C. Lloyd, A. M. Winer and J. N. Pitts Jr: Reactivity Scale of Atmospheric Hydrocarbons Based on Reaction with Hydroxyl Radical. Environ. Sci. Technol., 10, 692～696(1976)。
- 12) R. Atkinson, K. R. Darnall, A. C. Lloyd, A. M. Winer and J. N. Pitts Jr: Kinetics and Mechanisms of the Reactions of the Hydroxyl Radical with Organic Compounds in the Gas Phase. Adv. Photochem., 11, 375～487(1979)。
- 13) J. Heicklen: The Correlation of Rate Coefficients for H-Atom Abstraction by OH Radicals with C—H Bond Dissociation Enthalpies, Inter. J. Chem. Kinet., 13, 651～665(1981)。
- 14) H. Guster, W. G. Filby and S. Schoof: Prediction of Hydroxyl Radical Reaction Rates with Organic Compounds in the Gas Phase. Atmos. Environ., 15, 1763～1765(1981)。
- 15) 市川和彦：環境中の炭化水素の化学的挙動，筑波大学大学院環境科学研究科修士論文(1981)。
- 16) 環境庁「オゾン層保護検討会」編：オゾン層を守る，日本放送出版協会

(1989).

- 17) S. M. Japar and H. NIKI: Gas-Phase Reactions of the Nitrate Radical with Olefins. J. Phys. Chem., 79, 1629~1632(1975).
- 18) T. Ohta: Rate Constants for the Reactions of Diolefins with OH Radicals in the Gas Phase. Estimate of the Rate Constants from Those for Monoolefins. J. Phys. Chem., 87, 1207~1213(1983).
- 19) P. Carlier, H. Hannachi and G. Mouvier: The Chemistry of Carbonyl Compounds in the Atmosphere—A Review. Atoms. Environ., 20, 2079~2099(1986).
- 20) R. Atkinson and S. M. Aschmann: Rate Constants for the Gas-Phase Reaction of Hydroxyl Radicals with Biphenyl and the monochlorobiphenyl at 295 ± 1 K. Environ. Sci. Technol., 19, 462~464(1985).

第4章 大気中の炭化水素類の光化学反応性の評価方法

4. 1 はしがき

大気中の光化学反応に関係する炭化水素類は、きわめて多種類であり、それらの排出源も多様である。人工的な発生源では、従来から自動車エンジンなど燃焼過程から排出されるものが重要視されているが、現在全体の排出量の 1/4 を占めると推定されている有機溶剤などを含む固定発生源からの炭化水素類が、大気の光化学汚染問題として注目を集めている^{1, 2)}。それゆえ、これらの炭化水素類の光化学反応性を正確に評価することは、効果的な排出抑制を行うためにきわめて重要であり、その排出抑制は光化学反応性を配慮した効果のあるものでなければならない。

従来、炭化水素類の光化学反応性は、スモッグチャンバーによる光照射実験結果と、混合炭化水素類の組成と各炭化水素の反応性指標からの比例積算法による計算によって評価されている³⁾。実験により光化学反応性を評価するには、第3章と同様に、蒸気圧が低い、または反応性が低いなどの特性をもつ炭化水素類の光化学反応性を光照射実験によって評価するのが非常に難しい⁴⁾。一方、これまでの比例積算法では、たとえば、素反応速度定数 K_{OH} に基づく評価法^{5, 6, 7, 8, 9)} は、炭化水素類とラジカル OH との化学反応のみを考慮したもので、ほかの化学反応を無視するという大きな欠点がある。

本章は、分子の構造特性 HOMO, LUMO を用いた新しい光化学反応性の評価方法を提案した。この評価式によって、純炭化水素、自動車排気ガス中に含まれる非メタン炭化水素類、ガソリンおよびナフサの蒸発炭化水素類における光照射実験結果^{3, 10, 11)}、たとえば、NO 減少速度 (NO_{DR} ppb/min), NO_2 濃度最高濃度到達

時間 (t_{NO_2max} min), O_3 最高濃度 (O_{3max} ppm), O_3 生成速度 (O_{3FR} ppb/min), O_3 生成量 ($O_{3dosage}$ ppm·min) などを用いて, これらの炭化水素類の光化学反応性の評価を試みた。

4. 2 従来の研究

炭化水素類混合物の光化学反応性は, スモッグチャンバーによる光照射実験結果である NO 減少率¹²⁾, オゾン最高濃度¹⁰⁾, PAN (peroxyacyl nitrate) などの反応生成物の有無¹³⁾ などの反応性指標によって評価されているが, 装置や照射試料の調整などの制約から, 光照射実験によって光化学反応性を評価するのが難しい場合, 炭化水素類の組成と各炭化水素の光化学反応性指標などからの比例積算法による光化学反応性の評価方法が採用されている。

比例積算法では, Jackson¹⁴⁾ は炭化水素成分のモル濃度と光照射実験によって得られた NO 減少率 (NO_{DR}) との積算値から光化学反応性を評価することを提案して, 空気と燃料の混合比 (air/fuel ratio) や放電時間 (spark timing) との関係を検討した。その後, Glasson ら¹⁵⁾ はこの計算方法を用いて, ガソリンの実測値と各成分から求めた計算値を比較し, 両者の値が一致することを報告した。また, 檜村ら¹¹⁾ は, 同様な方法でガソリンおよびナフサの蒸発炭化水素混合物について, 実測値と計算値との間によい相関があることを指摘している。

また, Altshuller¹⁶⁾ は, 大気中の炭化水素類によるオゾン・酸化物の生成, PAN・formaldehyde の生成, エアロゾルの発生, 目への刺激性や植物被害などの文献データから, 炭化水素類の光化学反応性を 1~10 の段階的な指標によってまとめた。これらの数値は以下のとおりである⁹⁾。

0: $C_1 \sim C_5$ 脂肪族炭化水素類, acetylene, benzene, 1: C_6 以上の脂肪族炭化

水素類, 3: toluene, monoalkynebenzene, 5: ethylene, 6: dialkynebenzene, trialkynebenzene, diolefine, 7: 1-alkene 類, 8: 内の二重結合をもつオレフィン。

その後, Dimitriadesら^{17,18)}, 柳原ら¹⁹⁾, 大井ら²⁰⁾ および Kopczynski ら²¹⁾ は, 炭化水素成分のモル濃度比と Altshuller¹⁶⁾ の反応性スケールの指標との積算値を用いて, 自動車排気ガスまたは環境大気についてこの方法の適用性を論じている。

さらに, Darnallら⁵⁾ は, 光化学スモッグの生成に決定的な役割を果たすと考えられている, 炭化水素類と OH との素反応速度定数と, 炭化水素成分のモル濃度比との積算値による光化学反応性の評価方法を提案した。この計算方法は, Winerら⁶⁾, Shibuyaら⁷⁾, Akimotoら⁸⁾, Unoら⁹⁾ によって, 計算値と実験値とのよい対応関係が報告されている。

上述した3つの計算方法は, 次のとおりである。

$$R_J = \sum_{i=1}^n X_i \cdot R_i \quad (4.1)$$

$$R_S = \sum_{i=1}^n X_i \cdot Y_i \quad (4.2)$$

$$\overline{K_{OH}} = \sum_{i=1}^n X_i \cdot K_{OH i} \quad (4.3)$$

R_J : 光照射実験によって得られている炭化水素成分の反応性指標に基づく反応性

R_i : 光照射実験で求めた i 成分の反応性指標

R_s : Altshuller の反応性スケールに基づく反応性

Y_i : i 成分の Altshuller の反応性スケール

$\overline{K_{OH}}$: 素反応速度定数 K_{OH} に基づく反応性

$K_{OH\,i}$: i 成分の素反応速度定数 K_{OH} ($\text{ppm}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$)

X_i : i 成分のモル濃度またはモル濃度比

n : 炭化水素類の成分数

この3つの方法を用いて、才木ら³⁾と檜村ら²²⁾が、自動車排気ガスと塗料溶剤について比較検討した結果では、OH ラジカルの素反応速度定数を用いた方法が他の方法に比べてより高い相関を示している。この理由は、 $\overline{K_{OH}}$ を計算する場合、 $K_{OH\,i}$ が個々の炭化水素物質に特定した数値であるのに対して、 R_s については Y_i が概略値であり、 R_j については R_i が光照射実験条件の影響を受ける値であるためとされている²⁰⁾。

その他に、日射量などの多数の観測パラメータを用いて大気中の炭化水素類の光化学反応性の評価も行われている²³⁾。

4. 3 光化学反応性の評価方法

4. 3. 1 HOMO, LUMO による光化学反応性の評価方法

本研究では、反応性指数 HOMO, LUMO を用いて、光化学反応の評価方法を次のように提唱する。

$$R_{HOMO} = - \sum_{i=1}^n X_i \cdot \log(-HOMO_i) \quad (4.4)$$

$$R_{\text{LUMO}} = - \sum_{i=1}^n X_i \cdot \log(\text{LUMO}_i) \quad (4.5)$$

$$R_{\text{LUMO-HOMO}} = - \sum_{i=1}^n X_i \cdot \log(\text{LUMO}_i - \text{HOMO}_i) \quad (4.6)$$

R_{HOMO} : 分子軌道法によって求めた i 成分の最高被占軌道エネルギー

HOMO に基づく反応性

HOMO : 分子軌道法によって求めた i 成分の最高被占軌道エネルギー (AU)

R_{LUMO} : 分子軌道法によって求めた i 成分の最低空軌道エネルギー LUMO

に基づく反応性

LUMO : 分子軌道法によって求めた i 成分の最低空軌道エネルギー (AU)

$R_{\text{LUMO-HOMO}}$: 分子軌道法によって求めた i 成分の最高被占軌道エネルギーと最

低空軌道エネルギーの差に基づく反応性

LUMO-HOMO : 分子軌道法によって求めた i 成分の最高被占軌道エネルギーと最

低空軌道エネルギーの差 (AU)

X_i : i 成分のモル比

n : 炭化水素成分の数

4. 2 で述べた光化学反応性の評価方法は、従来の実験データに基づいて評価されるのに対して、ここで提唱した評価方法は、実験データの必要はなく、純粋な分子の構造特性から評価されるのが特徴である。

4.3.2 本研究に利用した実験データ

本研究で利用した実験データは、柳原ら¹⁰⁾の純炭化水素、才木ら²¹⁾の自動車

排気ガス中の非メタン炭化水素類と樫村ら¹¹⁾ のガソリンおよびナフサの蒸発炭化水素混合物に関する光照射実験の結果である。

柳原ら¹⁰⁾ の研究は、自動車排気ガスや有機溶剤などに含まれている 64 成分、すなわち、純炭化水素、アルコール類、エステル類、ケトン類およびハライド類などについて、スモッグチャンバーによって 5~6 時間の光照射実験を行い、光化学反応性を明らかにしたものである。本研究では、これらのうち、パラフィン、オレフィンと芳香族炭化水素類の単体について光化学反応性指標、すなわち NO 減少速度 (NO_{DR} ppb/min), NO_2 濃度最高濃度到達時間 ($t_{\text{NO}_2\text{max}}$ ・min), O_3 最高濃度 ($\text{O}_{3\text{max}}$ ・ppm), O_3 生成速度 ($\text{O}_{3\text{FR}}$ ppb/min), O_3 生成量 ($\text{O}_{3\text{dosage}}$ ppm・min) の測定結果を用いた。この理由として、これらの指標が炭化水素混合物の光化学反応性を評価する場合によく使われ、4.4.2 以後の検討結果と比較しやすいからである。これらを整理したものを Table 4.1 に示す。また、計算によって得られた HOMO, LUMO の値と、文献 (19) によって得られている素反応速度定数の値もあわせて Table 4.1 に示す。Butylbenzene と OH との素反応速度定数の実験値が見あたらないので、ここでは第 3 章で導出した芳香族の場合の回帰式 (3.8) によって推定された値を用いた。

才木ら³⁾ は、ガソリン乗用車の定速走行中における排気ガスの中に含まれる NMHCs (nonmethane hydrocarbons) 成分の分析を行い、その組成と各炭化水素の光化学反応性指標から比例積算計算によって NMHCs の反応性を求めた。また同時に、排気ガス中に含まれる NMHCs 組成を模擬的に作成してスモッグチャンバーによる光照射実験を行い、両者の結果を比較することによって、排気ガス中に含まれる NMHCs の反応性の評価方法を検討した。本研究では、模擬的に作成した排気ガス中の NMHCs の光照射実験結果を利用した。才木ら³⁾ の実験結果の各サンプルの各炭化水素類の濃度比を Table 4.2 に示す。また、HOMO, LUMO の

Table 4.1 Experimental Results of Photochemical Reaction¹⁰⁾, Rate Constants³⁾ and HOMO, LUMO Values Calculated by Ab initio Method(STO-3G, OPT)

No. Compound	NO _{DR} ppb/min	t _{NO₂max} min	O _{3max} ppm	O _{3FR} ppb/min	O _{3destr} ppm·min	HOMO (AU)	LUMO (AU)	Rate constants K _{OH} (ppm ⁻¹ ·min ⁻¹)
Paraffins								
1 Methane	0.8	360	0	0	0	-0.52050	0.71923	20
2 Ethane	2.0	360	0	0	0	-0.46033	0.65553	4.1×10 ²
3 Propane	2.4	300	0.03	0	2	-0.42939	0.62808	2.8×10 ³
4 n-Butane	3.7	270	0.05	0.1	4	-0.40792	0.60910	4.0×10 ³
5 Pentane	4.5	270	0.06	0.1	4	-0.39247	0.59410	7.4×10 ³
6 Isopentane	4.9	240	0.05	0.1	4	-0.39427	0.59283	5.1×10 ³
7 Hexane	4.6	255	0.08	0.2	6	-0.38113	0.58354	8.7×10 ³
8 2-Methylpentane	5.0	285	0.08	0.2	6	-0.38706	0.58264	7.4×10 ³
9 3-Methylpentane	6.0	195	0.14	0.3	12	-0.38570	0.58177	1.0×10 ⁴
10 n-Heptane	5.3	225	0.13	0.3	9	-0.37305	0.57581	9.1×10 ³
11 n-Octane	6.2	225	0.11	0.2	10	-0.36673	0.57000	1.2×10 ⁴
Olefins								
12 Ethylene	9.6	150	0.44	1.2	49	-0.33548	0.32833	1.2×10 ⁴
13 Propene	15.0	90	0.49	2.5	66	-0.31527	0.32770	3.7×10 ⁴
14 2-Methylpropene	17.0	45	0.75	6.1	159	-0.29991	0.32957	5.0×10 ⁴
15 1-Butene	12.1	105	0.57	2.2	91	-0.31460	0.32930	8.3×10 ⁴
16 2-Methyl-2-butene	70.7	22	0.63	26.0	169	-0.28426	0.32916	8.3×10 ⁴
17 1-Pentene	15.9	90	0.48	1.6	70	-0.31426	0.33002	5.3×10 ⁴
18 1-Hexene	12.3	90	0.52	2.2	90	-0.31407	0.33032	7.6×10 ⁴
Aromatics								
19 Benzene	2.2	300	0	0	0	-0.28269	0.27079	2.1×10 ³
20 Toluene	5.6	165	0.25	0.6	23	-0.27066	0.27167	9.0×10 ³
21 o-Xylene	14.8	65	0.51	3.4	84	-0.26394	0.27294	2.0×10 ⁴
22 m-Xylene	16.1	60	0.48	4.2	67	-0.26434	0.27346	3.3×10 ⁴
23 p-Xylene	8.6	105	0.39	1.4	59	-0.25955	0.27223	1.9×10 ⁴
24 Ethylbenzene	6.2	165	0.24	0.5	20	-0.27143	0.27127	1.2×10 ⁴
25 1,3,5-Trimethylbenzene	23.2	45	0.60	8.6	96	-0.26172	0.27430	1.5×10 ⁴
26 Butylbenzene	7.4	150	0.24	0.6	24	-0.26941	0.27339	1.8×10 ^{4*}

*: This value is estimated from chapter 3.

Table 4.2 Initial Concentration Ratio(%) of Hydrocarbon Complexes for Irradiation Test and Calculated Values HOMO, LUMO.

Component	Sample No. *						HOMO	LUMO
	1	2	3	4	5	6	(AU)	(AU)
Ethane	12.8	48.8	5.2	22.3	18.1	30.2	-0.46033	0.65553
Ethylene	5.5	4.9	33.7	12.1	6.6	8.2	-0.33548	0.32832
Acetylene	0.0	2.3	6.4	0.0	0.0	0.1	-0.36289	0.41050
Propylene	3.5	3.1	8.8	9.7	6.7	4.8	-0.33784	0.41192
n-Butane	16.1	3.6	3.9	8.5	7.4	9.5	-0.40792	0.60910
Isopentane	19.6	11.5	7.0	3.0	22.7	15.4	-0.40602	0.59404
n-Pentane	17.8	8.4	7.0	18.3	21.7	15.4	-0.39247	0.59410
Benzene	12.1	4.7	8.7	13.2	9.8	8.6	-0.28269	0.27079
Toluene	8.2	9.9	13.0	7.0	4.9	7.3	-0.27066	0.27167
p-Xylene	1.4	0.9	2.0	2.5	0.7	1.1	-0.25955	0.27223
m-Xylene	2.4	2.1	4.5	3.3	1.9	2.4	-0.26434	0.27346

*: Reference 20.

Table 4.3 Photochemical Reactivity Indices of Hydrocarbon Complexes by Irradiation Test by Saiki et al²⁰⁾.

Sample No.	Reactivity Indices							
	NO _{HL} (min)	NO _{DF} (ppb/min)	NO _{2max} (ppm)	t _{NO2max} (min)	NO _{2FR} (ppb/min)	O _{3max} (ppm)	O _{3FR} (ppb/min)	O _{3dosage} (ppm·min)
1	65	7.6	0.64	130	6.2	0.14	0.42	7.2
2	88	5.7	0.60	181	4.3	0.07	0.16	2.7
3	48	10.3	0.75	95	8.3	0.31	1.22	33.0
4	57	9.0	0.67	130	7.8	0.19	0.50	14.8
5	64	7.7	0.73	140	6.8	0.14	0.39	10.1
6	62	8.1	0.68	150	7.0	0.12	0.35	7.4

値をもあわせて Table 4.2 に示す。Table 4.3 にはこの光照射実験で得られている各サンプルの光化学反応性指標，すなわち NO 半減時間 (NO_{HL} min)，NO 減少速度 (NO_{DR} ppb/min)，NO₂ 最高濃度 (NO_{2max} ppm)，NO₂ 濃度最高濃度到達時間 ($t_{NO_{2max}}$ min)，NO₂ 生成速度 (NO_{2FR} ppb/min)，O₃ 最高濃度 (O_{3max} ppm)，O₃ 生成速度 (O_{3FR} ppb/min)，O₃ 生成量 ($O_{3dosage}$ ppm・min) の値を示している。

樫村らの研究¹¹⁾では，市販ガソリンとそれと成分が類似し，精油所での取り扱い量が多いナフサに含まれる蒸発炭化水素混合物を光化学スモッグチャンバーにおいて光照射実験し，これらの光化学反応性が，成分および濃度比との関連性を検討している。Table 4.4 には，本研究で使用した光照射用試料の炭化水素類組成と，各炭化水素化合物の HOMO と LUMO の値，また文献 (22) から得られている素反応速度定数の値をあわせて示している。Table 4.5 にはこの光照射実験により得られた光化学反応性指標，すなわち，NO 半減時間 (NO_{HL} min)，NO 減少速度 (NO_{DR} ppb/min)，NO₂ 最高濃度 (NO_{2max} ppm)，NO₂ 濃度最高濃度到達時間 ($t_{NO_{2max}}$ min)，NO₂ 生成速度 (NO_{2FR} ppb/min)，O₃ 最高濃度 (O_{3max} ppm)，O₃ 生成速度 (O_{3FR} ppb/min)，O₃ 生成量 ($O_{3dosage}$ ppm・min) の値を示している。

4. 4 結果と考察

光化学反応性の評価は，自動車排気ガス，環境大気，有機溶剤などに含まれる炭化水素類を用いて行われることが多い。本節では，純炭化水素では，柳原ら¹⁰⁾の光照射実験の結果を，炭化水素混合物では，才木ら³⁾の自動車排気ガスに含まれる非メタン炭化水素類と，樫村ら¹¹⁾のガソリンおよびナフサの蒸発炭

Table 4.4 Concentration(ppmC) Ratio(%), Rate Constants and Calculated Values HOMO, LUMO of Hydrocarbon Component in the Petroleum Products Vapour for Irradiation Test

Component	Regular Gasoline*													Premium Gasoline*					Naphtha ³		Jet Fuel ⁴		HOMO		K _{OH}
	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J	K	L	M	N	O	P	Q	R	Heavy	Light	JP-4	(AU)	(AU)	(ppm ⁻¹ ·min ⁻¹)	
C ₃ less	0.15	0.32	0.21	0.36	0.41	0.46	0.22	0.30	0.31	0.45	0.36	0.36	0.42	0.24	0.25	0.71	0.52	0.65	0.00	0.00	0.00	-0.49041	0.68737	4.0×10 ²	
Propane	4.57	3.34	0.72	2.34	2.05	2.10	0.17	1.29	0.56	1.05	0.42	0.59	0.80	3.36	0.51	1.31	0.40	1.25	0.00	0.00	0.00	-0.43035	0.63136	2.8×10 ³	
Isobutane	15.02	17.62	15.98	10.98	12.20	16.37	12.19	16.46	18.09	18.29	9.37	15.12	16.77	15.29	19.44	15.83	20.66	19.38	0.00	0.00	0.00	-0.41252	0.60865	4.0×10 ⁴	
1-Butene	0.22	0.17	0.83	2.75	1.96	3.80	3.68	6.62	10.55	11.65	3.91	8.34	15.18	2.54	10.17	2.68	11.37	10.81	0.00	0.00	0.00	-0.31460	0.32930	5.0×10 ³	
n-Butane	26.63	25.01	34.15	26.10	24.99	22.24	29.78	23.71	15.14	17.17	11.14	20.28	10.74	26.75	16.99	26.47	15.85	17.62	0.00	1.11	0.54	-0.40792	0.60910	4.8×10 ³	
trans-2-Butene	-	-	-	-	-	-	-	-	5.76	6.74	4.07	6.62	9.02	-	5.78	-	6.05	8.20	0.00	0.00	0.00	-0.29785	0.32945	8.3×10 ⁴	
cis-2-Butene	trace	trace	0.34	3.28	2.29	3.12	1.58	2.94	4.01	4.34	3.84	4.28	5.93	1.81	4.15	1.66	4.06	4.63	0.00	0.00	0.00	-0.29862	0.32907	8.3×10 ⁴	
3-Methyl-1-butene	1.03	trace	0.46	0.56	0.49	0.47	0.37	0.43	0.42	0.83	0.55	0.68	0.28	0.43	0.42	0.24	0.44	0.00	0.00	0.00	-0.31292	0.32922	8.3×10 ⁴		
Isopentane	25.67	34.01	23.07	25.72	24.47	22.80	25.46	25.02	21.81	17.58	34.32	18.79	16.51	23.04	21.68	26.77	19.87	17.74	0.23	32.93	27.87	-0.40602	0.59404	5.1×10 ³	
2-Methyl-1-butene	trace	trace	0.17	1.21	1.39	1.23	1.16	0.73	0.90	1.34	2.34	1.52	1.75	0.68	1.03	0.92	0.87	1.05	0.00	0.00	0.00	-0.29749	0.32994	8.3×10 ⁴	
n-Pentane	19.22	8.57	15.92	15.17	16.04	16.07	12.49	12.27	13.89	12.96	13.21	14.15	12.02	15.62	9.88	11.32	10.46	9.79	0.29	43.76	41.98	-0.39247	0.59410	7.4×10 ³	
2-Methyl-2-butene	0.08	0.05	0.42	2.03	2.34	1.95	1.97	1.51	1.55	2.00	4.08	2.49	2.95	1.14	1.92	1.73	1.67	2.05	0.00	0.00	0.00	-0.28426	0.32916	8.3×10 ⁴	
2,2-Dimethylbutane	0.86	1.97	0.84	0.52	0.57	0.41	1.06	0.84	0.56	0.30	0.67	0.28	0.24	0.68	0.83	1.08	0.61	0.47	0.00	0.26	0.34	-0.38760	0.57010	2.9×10 ³	
2-Methyl-2-pentene	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.37	0.34	0.00	0.10	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	-0.28442	0.33037	8.3×10 ⁴	
2-Methylpentane	4.13	4.52	4.08	4.59	4.38	4.56	3.96	4.10	2.94	3.03	6.01	2.91	2.90	4.27	3.68	4.75	3.80	2.69	7.53	8.99	11.19	-0.38706	0.58264	7.4×10 ³	
3-Methylpentane	1.74	2.00	1.60	2.10	2.16	2.15	2.59	1.58	1.71	1.12	3.22	1.31	1.18	1.59	1.71	2.23	1.90	1.36	6.79	3.77	4.64	-0.38570	0.58177	1.0×10 ⁴	
n-Hexane	1.70	1.40	1.65	2.38	3.19	2.24	3.23	2.26	1.78	1.55	2.20	2.03	2.56	2.06	1.45	2.12	1.67	1.85	30.31	8.05	9.64	-0.38133	0.58354	8.7×10 ³	
Methylcyclohexane	trace	trace	trace	trace	trace	trace	trace	trace	trace	trace	trace	trace	trace	trace	trace	trace	trace	trace	trace	trace	trace	-0.37740	0.53050	1.2×10 ⁴	
Benzene	trace	trace	trace	trace	trace	trace	trace	trace	trace	trace	trace	trace	trace	trace	trace	trace	trace	trace	trace	trace	trace	-0.28269	0.27079	2.1×10 ³	
C ₆ over	trace	trace	trace	trace	trace	trace	trace	trace	trace	trace	trace	trace	trace	trace	trace	trace	trace	trace	trace	trace	trace	-0.36989	0.57290	1.0×10 ⁴	

* : Reference 11.

Table 4.5 Photochemical Reactivity Indices of the Hydrocarbon Vapour of Petroleum Products¹¹⁾

Reactivity Indices	Regular Gasoline												Premium Gasoline							Naphtha		Jet Fuel
	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J	K	L	M	N	O	P	Q	R	Heavy	Light	JP-4	
NO _{HL} (min)	93	93	76	68	61	60	56	56	45	41	37	45	34	83	53	54	42	45	104	104	99	
NO _{DE} (ppb/min)	5.3	5.8	6.8	7.4	8.0	9.0	8.6	9.5	10.8	12.4	13.9	11.9	15.9	6.8	10.6	9.4	13.5	11.1	5.1	5.1	5.4	
NO _{2max} (ppm)	0.59	0.62	0.64	0.68	0.73	0.72	0.70	0.77	0.75	0.81	0.80	0.86	0.92	0.69	0.93	0.76	0.94	0.81	0.74	0.78	0.58	
t _{NO2max} (min)	247	223	187	185	150	125	134	125	100	85	78	95	60	205	105	140	90	100	240	235	240	
NO _{2FE} (ppb/min)	4.1	4.5	5.0	5.9	6.6	7.1	7.3	7.5	9.6	10.4	11.4	10.0	14.8	5.3	9.7	7.9	12.7	9.6	4.1	4.5	4.1	
O _{3max} (pphm)	2.6	2.3	5.0	5.1	8.1	7.8	11.5	9.7	15.2	18.9	17.8	15.0	28.6	3.3	15.7	10.4	18.9	17.7	3.5	4.9	2.8	
O _{3FE} (ppb/min)	0.07	0.07	0.12	0.14	0.24	0.23	0.36	0.31	0.67	0.99	1.05	0.64	2.13	0.08	0.59	0.32	0.74	0.76	0.10	0.16	0.08	
O _{3lossage} (ppm·min)	1.8	2.1	2.3	3.0	6.1	5.4	8.9	8.1	15.3	20.0	20.8	15.3	38.1	2.2	13.2	7.6	17.4	17.5	1.9	2.4	2.2	

化水素混合物とにおける光照射実験の結果を用いて、4.3で提案した、反応性指数 HOMO, LUMO を用いた光化学反応性の評価方法の妥当性について検討する。

4.4.1 純炭化水素

従来の評価式(4.3)と本研究で提案した計算式(4.4~4.6)によって得られた結果と、それぞれ光照射実験によって得られている反応性指標 NO_{DR} , $t_{\text{NO}_2\text{max}}$, O_3max , O_3FR , O_3dosage との相関係数を Table 4.6 に示す。数値に*でつけたものは、 $\alpha=0.05$ の場合に相関係数が有意であることを示す。

この結果からわかるように、パラフィンでは、計算式(4.3~4.6)によって得られた値は、反応性指標 NO_{DR} , $t_{\text{NO}_2\text{max}}$ との間に同程度の相関係数が得られたが、 O_3max , O_3FR , O_3dosage との間には $\overline{K_{\text{OH}}}$ のほうが R_{HOMO} , R_{LUMO} と $R_{\text{LUMO-HOMO}}$ の場合より高い相関係数であった。また、 R_{HOMO} , R_{LUMO} と $R_{\text{LUMO-HOMO}}$ の場合のいずれも、ほぼ一致した相関係数が得られた。オレフィンの場合では、 R_{LUMO} の場合を除いて、 R_{HOMO} と $R_{\text{LUMO-HOMO}}$ のほうが $\overline{K_{\text{OH}}}$ に比べて、非常に高い相関係数を示した。 R_{HOMO} の場合における相関係数が高く、 R_{LUMO} の場合における相関係数が低いことは、オレフィンの光化学反応性が求電子的なものであると考えられる。さらに、芳香族炭化水素類の場合では、 R_{HOMO} , R_{LUMO} と $R_{\text{LUMO-HOMO}}$ の場合のいずれも、 $\overline{K_{\text{OH}}}$ の場合に比べてより高い相関係数が得られた。一例として、パラフィン、オレフィンと芳香族の場合における R_{HOMO} と $t_{\text{NO}_2\text{max}}$ との関係を Fig. 4.1~4.3 に図示する。

以上のことを考慮すると、計算式(4.4~4.6)によって得られた R_{HOMO} , R_{LUMO} と $R_{\text{LUMO-HOMO}}$ のいずれかをを用いて、純炭化水素の光化学反応性を評価することが可能であると考えられる。

Table 4.6 The Comparison of Correlation Coefficients
between Reactivity Indices by Irradiation
Test and Calculated Indices

Calculated Indices	Reactivity Indices by Irradiation Test				
	NO _{DE}	tNO _{2max}	O _{3max}	O _{3FE}	O _{3dosage}
Paraffins(n=11)					
K _{OH}	0.945*	-0.882*	0.929*	0.879*	0.929
R _{HOMO}	0.948*	-0.879*	0.836*	0.789*	0.807*
R _{LUMO}	0.950*	-0.873*	0.831*	0.787*	0.803*
R _{LUMO-HOMO}	0.949*	-0.876*	0.833*	0.788*	0.805*
Olefins(n=7)					
K _{OH}	0.581	-0.730	0.375	0.542	0.573
R _{HOMO}	0.827*	-0.981*	0.746	0.850*	0.922*
R _{LUMO}	-0.004	0.282	-0.284	-0.008	-0.305
R _{LUMO-HOMO}	0.831*	-0.980*	0.742	0.854*	0.916*
Aromatics(n=8)					
K _{OH}	0.578	-0.782*	0.691	0.407	0.619
R _{HOMO}	0.719*	-0.932*	0.902*	0.604	0.854*
R _{LUMO}	-0.873*	0.828*	-0.822*	-0.803*	-0.795*
R _{LUMO-HOMO}	0.644	-0.894*	0.860*	0.527	0.810*

*: p<0.05

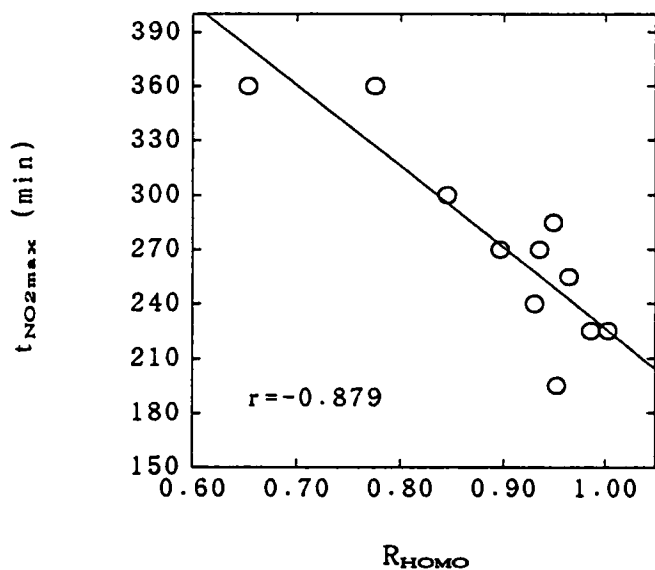


Fig. 4.1 The relation between experimental values t_{NO2max} and calculated values R_{HOMO} of paraffins(n=11)

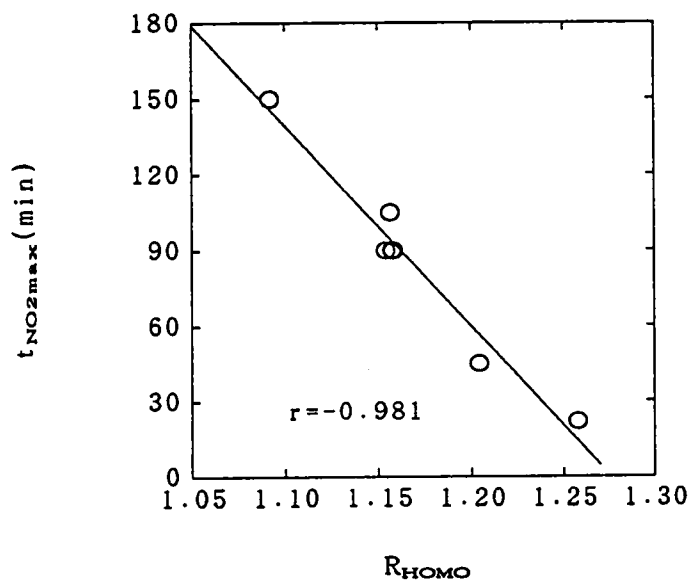


Fig. 4.2 The relation between experimental values t_{NO2max} and calculated values R_{HOMO} of olefins(n=6)

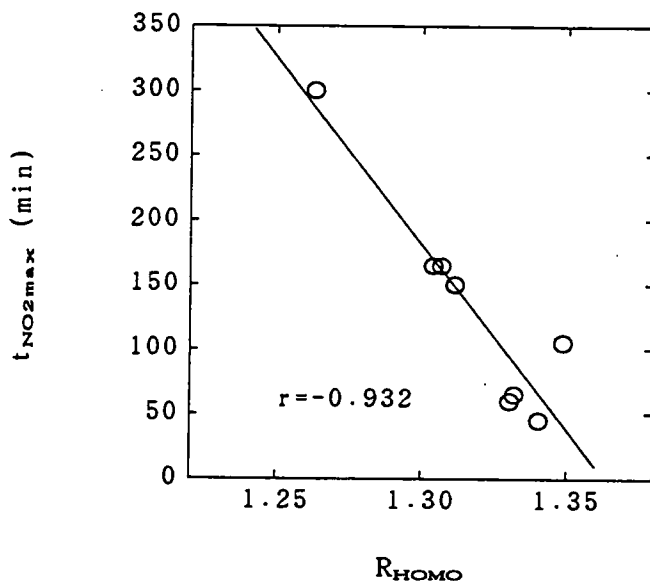


Fig. 4.3 The relation between experimental values t_{NO2max} and calculated values R_{HOMO} of aromatics (n=8)

4.4.2 自動車排気ガス中の炭化水素類

Table 4.7 には、才木らの計算式 (4.2~4.3) および本研究で提案した計算式 (4.4~4.6) とによって得られた結果と、前述の光照射実験によって得られている反応性指標 NO_{HL} , NO_{DR} , NO_{2max} , t_{NO2max} , NO_{2FR} , O_{3max} , O_{3FR} , $O_{3dosage}$ との相関係数を示している³⁾。Table 4.8 には計算式 (4.4~4.6) によって得られた結果と、各光照射実験によって得られている反応性指標との回帰式を示している。これらの表からわかるように、(4.4) 式で得られた R_{HOMO} の相関係数は、(4.2) 式で得られた各相関係数に比べて $O_{3dosage}$ がやや低いことを除いて、(4.3) 式で得られた各相関係数と比べても、 NO_{2max} , NO_{2FR} がやや低いことを除いて、全体的に同等もしくはこれより高いことがわかった。言い換えれば、 $HOMO$ は、光化学反応性指標 NO_{HL} , NO_{DR} , NO_{2max} , t_{NO2max} , NO_{2FR} , O_{3max} , O_{3FR} , $O_{3dosage}$ との間に、相関が認められることである。

Table 4.7 The comparison of Correlation Coefficients between Reactivity Indices by Irradiation Test and Calculated indices (n=6)

Calculated Indices	Reactivity Indices by Irradiation Test							
	NO _{HL}	NO _{DR}	NO _{2max}	t _{NO2max}	NO _{2FR}	O _{3max}	O _{3FR}	O _{3dosage}
R _g ^(*)	-0.747	0.877	0.660	-0.816	0.784	0.962	0.954	0.981
K _{OH} ^(*)	-0.907	0.964	0.782	-0.938	0.917	0.979	0.923	0.952
R _{HONO}	-0.916	0.970	0.748	-0.953	0.886	0.980	0.963	0.955
R _{LUMO}	-0.808	0.909	0.666	-0.895	0.787	0.986	0.982	0.983
R _{LUMO-HONO}	-0.820	0.911	0.664	-0.921	0.792	0.991	0.980	0.980

*: Reference 3.

Table 4.8 Regression Formula between Experimental Reactivity Indices and Calculated Reactivity(n=6)

Reactivity Indices	Regression Formula		
	R _{HONO}	R _{LUMO}	R _{LUMO-HONO}
NO _{HL}	Y=-511.8X-287.2*	Y=-208.2X-133.6	Y=-275.5X-85.44*
NO _{DR}	Y=62.53X+19.2*	Y=27.02X+0.9692*	Y=35.34X-5.317*
NO _{2max}	Y=1.747X+0.08375	Y=0.7168X-0.4386	Y=0.9320X-0.6058
t _{NO2max}	Y=-1127X-629.3*	Y=-488.3X-300.9*	Y=-655.1X-188.6*
NO _{2FR}	Y=52.23X+16.05*	Y=21.38X+0.4166	Y=28.09X-4.548
O _{3max}	Y=3.384X+1.314*	Y=1.570X+0.3633*	Y=2.059X-0.001445*
O _{3FR}	Y=14.84X+5.966*	Y=6.980X+1.827*	Y=9.085X+0.2001*
O _{3dosage}	Y=432.2X+176.0*	Y=205.0X+56.02*	Y=266.2X+8.174*

X: Experimental reactivity indices

Y: Calculated reactivity (R_{HONO}, R_{LUMO}, R_{LUMO-HONO})

*: p<0.05

また、 R_{LUMO} 、 $R_{LUMO-HOMO}$ の場合においても、相関係数が NO_{2max} でやや低いことを除いて、それぞれ 0.787~0.986 や 0.792~0.991 であった。特に、オゾンの光化学反応性指標 O_{3max} 、 O_{3FR} 、 $O_{3dosage}$ との相関は、現在の計算式のうちでもっとも高い値であった。例として、(4.5)式を用いて、 R_{HOMO} とオゾンの光化学反応性指標 O_{3max} 、 O_{3FR} 、 $O_{3dosage}$ との関係を図示すれば、Fig. 4.4~Fig. 4.6 となる。これらの結果から、自動車排気ガス中に含まれる炭化水素類について、 $LUMO$ 、 $LUMO-HOMO$ は、オゾンの光化学指標 O_{3max} 、 O_{3FR} 、 $O_{3dosage}$ との間に高い相関があることを示している。

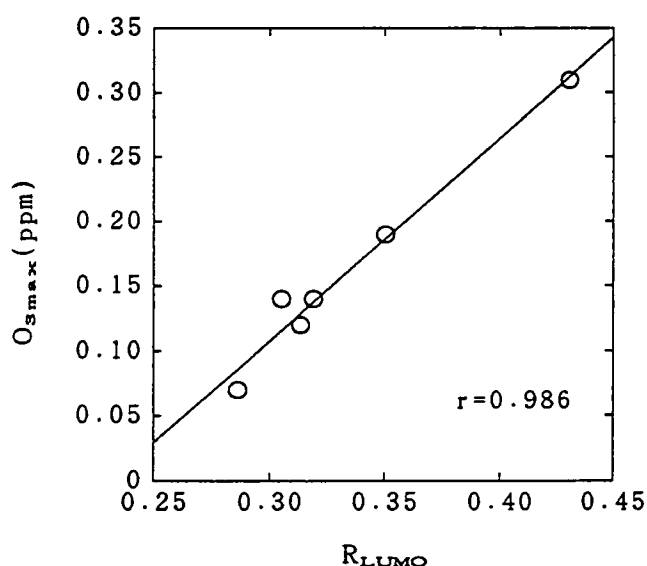


Fig. 4.4 The relation between experimental values O_{3max} and calculated values R_{LUMO} of NMHCs in vehicle exhaust gas (n=6)

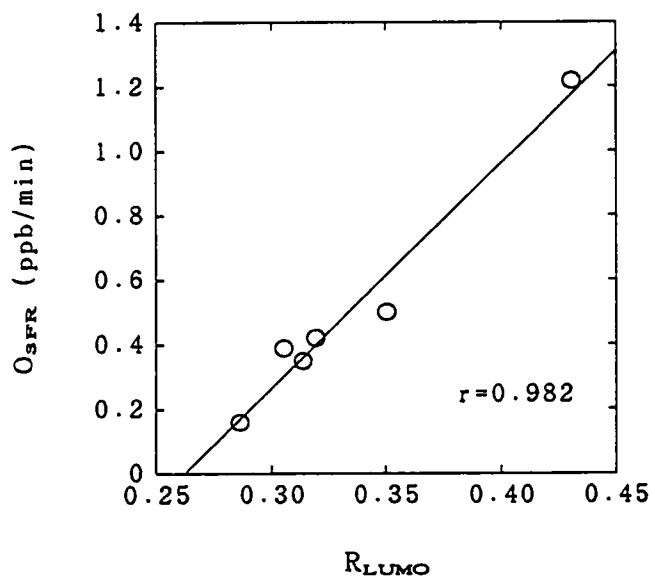


Fig. 4.5 The relation between experimental values O_{3FR} and calculated values R_{LUMO} of NMHCs in vehicle exhaust gas (n=6)

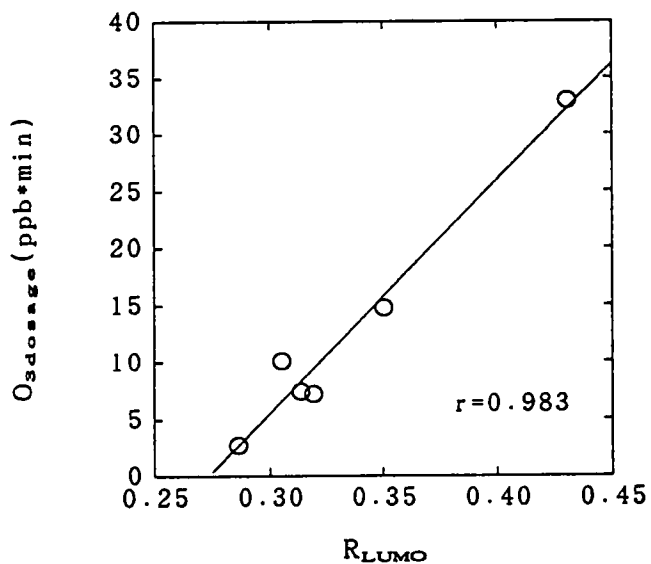


Fig. 4.6 The relation between experimental values $O_{3dosage}$ and calculated values R_{LUMO} of NMHCs in vehicle exhaust gas (n=6)

4.4.3 ガソリンおよびナフサの蒸発炭化水素混合物

Table 4.9 には、光化学反応の評価式 (4.3) および本研究で提案した計算式 (4.4~4.6) によって得られた結果と、光照射実験によって得られている反応性指標 NO_{HL} , NO_{DR} , NO_{2max} , t_{NO2max} , NO_{2FR} , O_{3max} , O_{3FR} , $O_{3dosage}$ との間の相関係数を示している。Table 4.10 には計算式 (4.4~4.6) によって得られた結果と、光照射実験によって得られている反応性指標との回帰式を示している。

これらの表からわかるように、本研究で提案した計算式によって得られた R_{HOMO} , R_{LUMO} , $R_{LUMO-HOMO}$ の場合の相関係数は、(4.2) 式で得られた $\overline{K_{OH}}$ の場合の相関係数に比べて、いずれも高いことがわかった。特に、 R_{HOMO} , $R_{LUMO-HOMO}$ の場合の相関係数は、 NO_{2max} がやや低いことを除いて、0.683~0.871 であった。

$\overline{K_{OH}}$, R_{HOMO} , R_{LUMO} , $R_{LUMO-HOMO}$ と反応性指標 NO_{HL} の関係を図示すれば、Fig. 4.7~Fig. 4.10 となる。このことから本研究で提案した計算式によるガソリンおよびナフサの蒸発炭化水素混合物の光化学反応性評価は妥当であることがわかる。

以上のことを総括すれば、反応性指数 HOMO, LUMO などを用いた評価方法は、自動車排気ガスの非メタン炭化水素類とガソリンおよびナフサの蒸発炭化水素混合物の光化学反応性に適用でき、これを利用してこれらの非メタン炭化水素類の光化学反応性を予測できると考えられる。そのほかの環境大気中などの炭化水素混合物についても、適用できるかどうかは、今後の課題である。

Table 4.9 The Comparison of Correlation Coefficients between Reactivity Indices by Irradiation Test and Calculated indices (n=21).

Calculated Indices	Reactivity Indices by Irradiation Test							
	NO _{HL}	NO _{DR}	NO _{2max}	t _{NO2max}	NO _{2FR}	O _{3max}	O _{3FR}	O _{3dosage}
K _{OH}	-0.687	0.511	0.233	-0.602	0.471	0.422	0.337	0.378
R _{HOMO}	-0.711	0.688	0.567	-0.710	0.679	0.694	0.655	0.671
R _{LUMO}	-0.879	0.799	0.574	-0.845	0.782	0.768	0.689	0.730
R _{LUMO-HOMO}	-0.857	0.784	0.580	-0.827	0.768	0.760	0.689	0.726

Table 4.10 Regression Formula between Experimental Reactivity Indices and Calculated Reactivity(n=21)

Reactivity Indices	Regression Formula		
	R _{HOMO}	R _{LUMO}	R _{LUMO-HOMO}
NO _{HL}	Y=-870.2X-906.1*	Y=-434.6X-338.2*	Y=-598.6X-118.6*
NO _{DR}	Y=115.0X+102.1*	Y=54.11X+24.95*	Y=75.01X-2.346*
NO _{2max}	Y=3.171X+2.314*	Y=1.280X-0.05331*	Y=1.824X-0.5876*
t _{NO2max}	Y=-2332X-2406*	Y=-1116X-853.8*	Y=-1543X-290.1*
NO _{2FR}	Y=110.9X+99.61*	Y=51.50X+24.75*	Y=71.47X-1.225*
O _{3max}	Y=266.4X+247.0*	Y=118.3X+63.88*	Y=165.2X+4.302*
O _{3FR}	Y=17.13X+16.10*	Y=7.248X+4.100*	Y=10.24X+0.4616*
O _{3dosage}	Y=331.5X+310.7*	Y=144.4X+80.94*	Y=202.6X+8.330*

X: Experimental reactivity indices

Y: Calculated reactivity (R_{HOMO}, R_{LUMO}, R_{LUMO-HOMO})

*: p<0.01

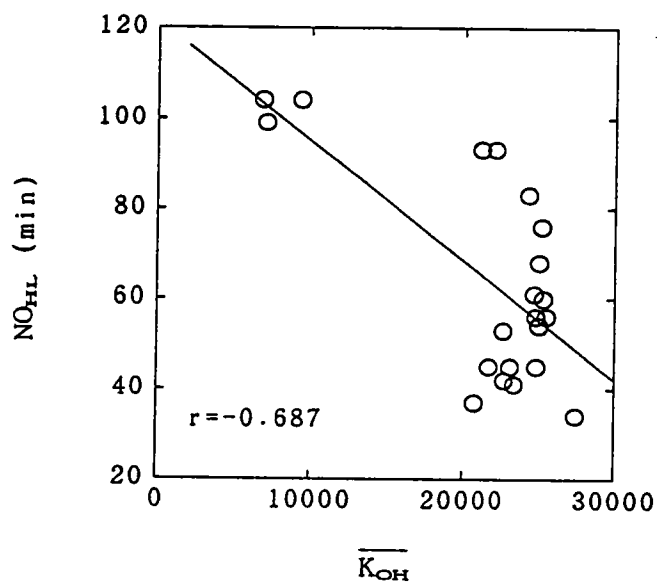


Fig. 4.7 The relation between experimental values NO_{HL} and calculated values $\overline{K_{OH}}$ of NMHCs in petroleum products (n=20)

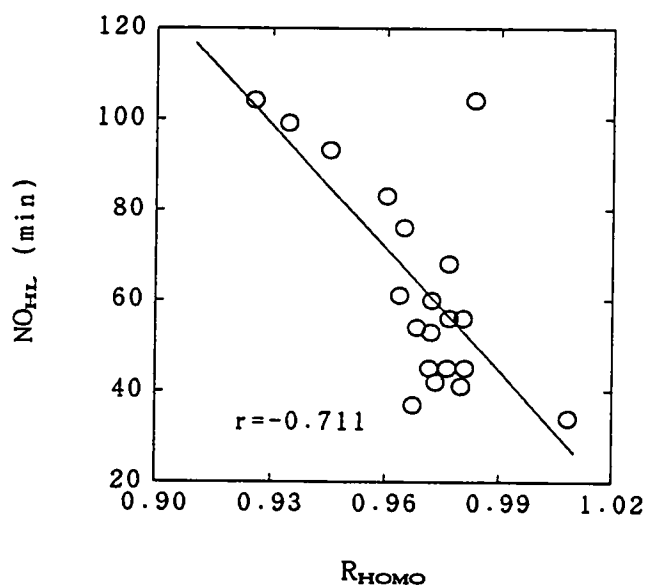


Fig. 4.8 The relation between experimental values NO_{HL} and calculated values R_{HOMO} of NMHCs in petroleum products (n=20)

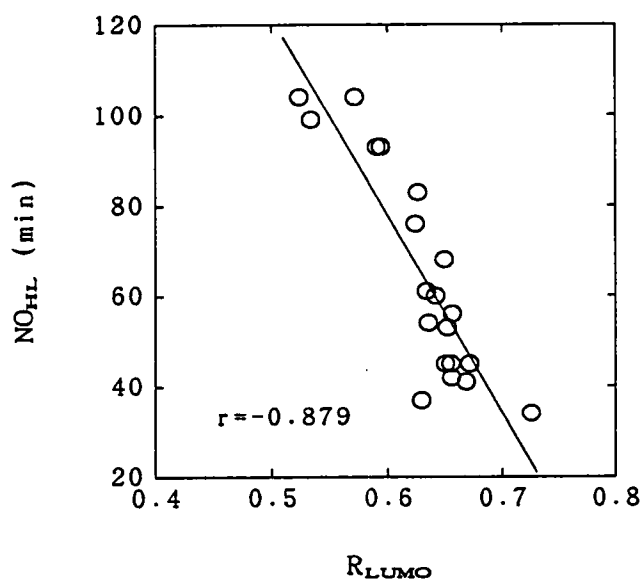


Fig. 4.9 The relation between experimental values NO_{HL} and calculated values R_{LUMO} of NMHCs in petroleum products (n=20)

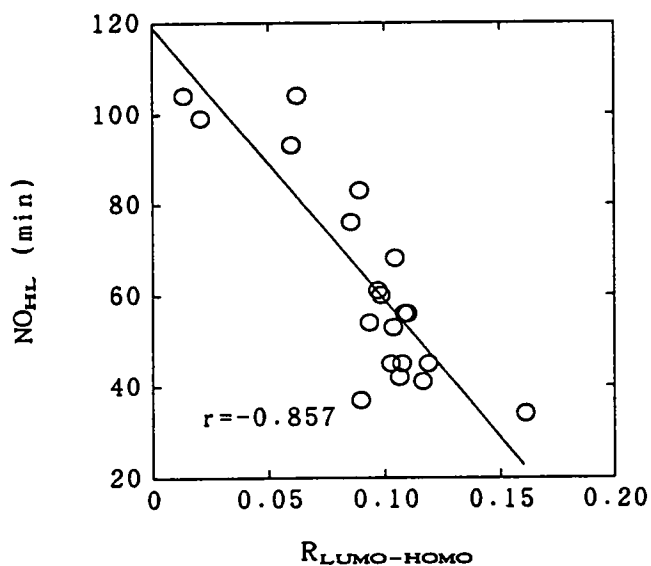


Fig. 4.10 The relation between experimental values NO_{HL} and calculated values $R_{LUMO-HOMO}$ of NMHCs in petroleum products (n=20)

4. 5 結論

本章で、反応性指数 HOMO, LUMO などを用いた評価方法を提案した。この方法によって得られた計算結果と、光照射実験で得られている純炭化水素、自動車排気ガス中の非メタン炭化水素類、ガソリンおよびナフサの蒸発炭化水素混合物らの光化学反応性指標の実測値との関係を比較検討し、次の結果が得られた。

(1) 各純炭化水素について、パラフィンでは、計算式(4.3~4.6)によって得られた値が、反応性指標 NO_{DR} , t_{NO2max} との間には同程度の相関係数が得られたが、 O_{3max} , O_{3FR} , $O_{3dosage}$ との間には $\overline{K_{OH}}$ のほうが R_{HOMO} , R_{LUMO} と $R_{LUMO-HOMO}$ の場合より高い相関係数であった。また、 R_{HOMO} , R_{LUMO} と $R_{LUMO-HOMO}$ の場合のいずれも、ほぼ一致した相関係数が得られた。オレフィンの場合では、 R_{LUMO} の場合を除いて、 R_{HOMO} と $R_{LUMO-HOMO}$ のほうが $\overline{K_{OH}}$ に比べて、非常に高い相関係数であった。 R_{HOMO} の場合の相関係数が高く、 R_{LUMO} の場合における相関係数が低いことは、オレフィンの光化学反応性が求電子的なものであると考えられる。さらに、芳香族炭化水素類の場合では、 R_{HOMO} , R_{LUMO} と $R_{LUMO-HOMO}$ の場合のいずれも、 K_{OH} の場合に比べてより高い相関係数が得られた。

(2) 自動車排気ガス中の非メタン炭化水素における R_{HOMO} を用いた計算結果は、光照射実験で得られている各反応性指標 NO_{HL} , NO_{DR} , NO_{2max} , t_{NO2max} , NO_{2FR} , O_{3max} , O_{3FR} , $O_{3dosage}$ との間に、従来の R_s , $\overline{K_{OH}}$ を用いた場合に比べて、 R_s の場合の $O_{3dosage}$ と $\overline{K_{OH}}$ の場合の NO_{2max} , NO_{2FR} とを除いて、同等もしくはそれより高い相関係数が得られた。また、 R_{LUMO} , $R_{LUMO-HOMO}$ を用いた計算結果は、光照射実験によるオゾンの反応性指標 O_{3max} , O_{3FR} , $O_{3dosage}$ との間

に、従来の計算方法による評価式に比べて、より高い相関係数が得られた。

(3) ガソリンおよびナフサの蒸発炭化水素混合物における R_{HOMO} , R_{LUMO} ,

$R_{LUMO-HOMO}$ の場合の相関係数は、(4.3) 式で得られた $\overline{K_{OH}}$ の場合における相関係数に比べて、いずれも高いことがわかった。特に、 R_{HOMO} , $R_{LUMO-HOMO}$ の場合における相関係数は、 NO_{2max} がやや低いことを除いて、0.683~0.871 であった。

参考文献

- 1) 鈴木 伸編：大気の光化学，東京大学出版会(1979)。
- 2) 柳原 茂，嶋田 勇，篠山鋭一，千阪文武，斎藤敬三，石井 猛： 有機溶剤などの光化学反応性，86， 機械技術研究所(1976)。
- 3) 才木義夫，中沢 誠，須山芳明，樫村広秋，牧野 宏： 自動車の排気ガス中非炭化水素の光化学反応性の評価，大気汚染学会誌，20, 104~112(1985)。
- 4) California State Air Research Board: Proposed Regulation of Low-Emission Vehicles and Clean Fuels, Technical Report(1990)。
- 5) K. R. Darnall, A. C. Lloyd, A. M. Winer and J. N. Pitts Jr: Reactivity Scale for Atmospheric Hydrocarbon Based on Reaction with Hydroxyl Radical, Environ. Sci. Technol., 10, 692~696(1976)。
- 6) A. M. Winer, K. R. Darnall, R. Atkinson and J. N. Pitts: Smog Chamber Study of the Correlation of Hydroxyl Radical Rate Constant with Ozone Formation, Environ. Sci. Technol., 13, 822~826(1979)。
- 7) K. Shibuya, T. Nagashima, S. Imai and H. Akimoto: Photochemical Ozone Formation in the Irradiation of Ambient Air Samples by Using a

- Mobile Smog Chamber. Environ. Sci. Techno., 15, 661~665(1981).
- 8) H. Akimoto and F. Sakamaki: Correlation of the Ozone Formation Rates with Hydroxyl Radical Concentration in the Propylene Nitrogen Oxides Dry Air System. Environ. Sci. Techno., 17, 94~99(1983).
 - 9) I. Uno, S. Wakamatsu, R. A. Wadden, S. Konno and H. Koshio: Evaluation of Hydrocarbon in Urban Air. Atmos. Environ., 19, 1283~1293(1985).
 - 10) S. Yanagihara, I. Shimada, E. Shinoyama, F. Chisaka and K. Saito: Photochemical Reactivities of Hydrocarbons. Proceeding of the Fourth International Clear Air Congress, 472~477(1977).
 - 11) 樫村広秋, 須山芳明, 才木義夫, 山本明夫: ガソリンおよびナフサの蒸発炭化水素混合物の光化学反応性, 大気汚染学会誌, 19, 121~128(1984).
 - 12) 須山芳明, 樫村広秋, 才木義夫, 山本明夫: 塗料溶剤等を使用される炭化水素系物質の光化学反応, 大気汚染学会誌, 18, 346~352(1983).
 - 13) F. Sakamaki, H. Akimoto and M. Okuda: Photochemical Reactivity and Ozone Formation in 1-Olefin-nitrogen Oxide-air System. Environ. Sci. Techno., 15, 665~671(1981).
 - 14) M. W. Jackson: Effects of Some Engine Variables and Control Systems on Composition and Reactivity of Exhaust Hydrocarbons. SAE Vehicle Emissions, Part II 12, 241~267(1963~1966).
 - 15) W. A. Glasson and C. S. Tuesday: Hydrocarbon Reactivities in the Atmospheric Photooxidation of Nitric Oxide. Environ. Sci. Techno., 14, 916~924(1970).
 - 16) A. P. Altshuller: An Evaluation of Techniques for the Determination of the Photochemical Reactivity of Organic Emissions. J. Air poll.

Control Assoc., 16, 257~269(1966).

- 17) B. Dimitriades, B.H. Eccleston and R.W. Hurn: An Evaluation of the Fuel Factor through Direct Measurement of Photochemical Reactivity of Emissions, J. Air Poll. Control Assoc., 20, 150~160(1970).
- 18) B. Dimitriades and T.C. Wesson: Reactivities of Exhaust Aldehydes, J. Air Poll. Control Assoc., 22, 33~38(1972).
- 19) 柳原 茂, 嶋田 勇, 篠山鋭一, 斉藤敬三, 千坂文武, 石井 猛: 自動車排気ガスなどの光化学反応, 自動車技術会論文集, 12, 11~19(1976).
- 20) 大井明彦, 中村清一, 青山兵五郎, 八巻直臣: 自動車排気ガス中炭化水素の光化学反応性, 大気汚染学会誌, 14, 106~115(1979).
- 21) S.L. Kopczynski, R.I. Kuntz and J.J. Bufalini: Reactivities in the Atmospheric Photooxidation of Nitric Oxide, Environ. Sci. Technol., 14, 916~924(1970).
- 22) 檜村広秋, 須山芳明, 牧野 宏, 才木義夫: 塗料溶剤等を使用される炭化水素系物質の光化学反応性, 大気汚染学会誌, 20, 113~119(1985).
- 23) 辻野喜夫: 因子分析による大気中の炭化水素の光化学反応性の評価, 大気汚染学会誌, 18, 101~111(1983).

第2編 大気中の炭化水素類の生体反応に関連する研究

第5章 分子の構造特性による臭気物質の分類

5. 1 はしがき

悪臭公害は、現在典型 7 公害のうちで騒音に次いで 2 番目に苦情件数が多いもので、日本では年間 12,500 件前後を数えている¹⁾。また、悪臭公害は、個人の感受性、嗜好、経験および社会的意識などの主観的因子に影響されるので、対策の技術的・経済的問題もさることながら、その評価はほかの公害に比べて難しい面をもっている。

現在、悪臭防止法^{2,3)}によって、悪臭 12 物質が指定され、悪臭物質の濃度に基づく規制がなされている。ところで、現実には臭気物質の濃度は必ずしも臭気濃度に対応しないので、悪臭の構成成分の濃度を測定するガスクロマトグラフなどの機器計測法と、人間の嗅覚で悪臭の強さを直接に評価する官能試験法の 2 種類が悪臭の評価に併用されている。しかし、これまで提案されてきた官能試験法も、連続測定や自動測定が事実上不可能、測定精度が低い、悪臭の原因物質が特定できないなど種々の問題があると考えられる⁴⁾。これらの問題を解決するため、①複合効果の検討、②未知の臭気物質の検索および測定法の開発、③より簡易な評価方法の開発、④より精度の高い官能試験法の開発などの諸問題への取り組みが必要とされている⁵⁾。しかし、「においとは何か」という基本的な問題が解決されない限り、悪臭という複雑な現象を正確に評価することは不可能であろう。

本研究は、Amoore⁶⁾によって報告されているにおいの類似度に関するデータの

一部を用い、分子の 64 の特性に関する数値データによる重回帰分析を行い、どのような特性が各において関連するかを検討したものである。また、得られた重回帰式を用い、従来、エーテル臭をもつとされている 27 の物質、ジャ香をもつとされている 44 の物質、花香をもつとされている 44 物質について、類似度を計算し、得られた式の妥当性について間接的に検討した。

5. 2 従来の研究

5.2.1 においの嗅覚理論

従来の嗅覚に関する学説を大別すると、立体化学説、振動説、PFG 説とパターン説に分類される^{7,8,9)}。

a. 立体化学説^{10,11,12)}

立体化学説とは、物質の形状をにおいと関係づけようとする説である。1948年イギリスの Moncrieff¹³⁾ は、においには、視覚における三原色、味覚における四基本味に相当する「原香」の存在、感覚器には原香の分子にちょうど適合する 4~10 種類の受容サイドがあることを示唆、推定した。1952年 Amoore は、Moncrieff 説を発展させ、実際に 7 種類の基本臭に対する受容部の形と大きさを決める、いわゆる立体化学説をうち出した。彼は、文献から 600 余のにおいをリストアップした結果、エーテル臭、樟脳臭、ジャ香、花香、ハッカ臭香、刺激臭と腐敗臭の 7 種の原香を選んだ。そのうち二つは、分子の電子状態に特色がある。その一つは刺激臭で、電氣的にプラスの状態をとりやすい電子親和性をもつ。もう一つは腐敗臭でマイナスの電荷が存在し核親和性をもっている。ほかの五種は、分子の形に特性がある。エーテル臭は、薄っぺらな形 (thin-shaped)、樟脳臭は比較的卵形 (rather egg-shaped)、ジャ香は大型の楕円球形 (large flat

disk-shaped), 花香は折れ曲がった多少凧形 (a more or less kite-shaped), ハッカ香は、ほぼくさび形 (roughly wedge-shaped) に共通性がある^{10,11)}。

その後、彼は多くの分子について、分子の形状の測定を行い、においの種類と分子の形の間に相関を調べ、5 種類の原香について 0.5~0.7 の相関係数が得ている。また、この説に基づいて予測されるとおりのにおいをもつ物質が合成されたと述べている⁶⁾。

b. 振動説^{14,15)}

振動説とは、1937年に Dyson¹⁶⁾ が、分子の基準振動数がにおいに関連していると主張した説である。彼が波数領域 1400cm^{-1} ないし 3500cm^{-1} の振動数に着目してから、間もなくこの説には当てはまらないにおいのあることがわかり見捨てられた。その十数年後、カナダの Wright は Dyson の考え方を引き続き、さらに低い波数領域 50cm^{-1} ~ 500cm^{-1} の振動数に着目してから、再び有力な学説として台頭してきた。

その後、Wright はアーモンド香のようなにおいをもつ代表的な物質 benzaldehyde, nitrobenzene, benzonitrile には、波数 170cm^{-1} ~ 182cm^{-1} , 218cm^{-1} ~ 232cm^{-1} , 380cm^{-1} ~ 405cm^{-1} のうち、いずれか二つが含まれているからこの種の振動がアーモンド香の発現に関与していると報告した¹⁵⁾。また、ムスク香料については 45 物質中 33 に共通の波数、樟脳臭については 34 物質中 477cm^{-1} 前後の共通波数があることをも報告した¹⁷⁾。さらに、彼は着色しているさまざまな哺乳動物の嗅粘膜が生理的に活性のある物質が多いことから、におい分子と関連すると推論した¹⁸⁾。

c. PFG (Profile Functional Group) 説¹⁹⁾

PFG 説とは、においと官能基を関連つけようとしたものである。米国の Krugerら^{20, 21)} はスティーブンス法を用いて、同族の直鎖第一脂肪族アルコールについて、においの強さの変化のようすを調べた。

$\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{OH}$	n-Propanol
$\text{CH}-(\text{CH}_2)_2-\text{CH}_2\text{OH}$	n-Butanol
$\text{CH}-(\text{CH}_2)_3-\text{CH}_2\text{OH}$	n-Pentanol
.....
$\text{CH}-(\text{CH}_2)_{10}-\text{CH}_2\text{OH}$	n-Dodecanol

実験結果では、 C_4 あたりから上のアルコールでは分子量が増大するにつれ、においの強さは次第に弱くなることが確かめられた。さらに酢酸などの同族低級脂肪酸についても同様な結果を得ている。すなわち、同じタイプのある族の有機化合物（同族列）分子のにおいを比較すると、炭素数 5～6 付近でにおいの強さがもっとも強く、それから先は減少の一途をたどる。一見すれば、このようなにおいの特徴が官能基、たとえば、アルコールの OH と酸の COOH に結び付けそうであるが、実際は多くの例外もあった。

その後、オランダの Beets¹⁹⁾ はにおいの特性は官能基の種類に分子の形を加えたりんかく官能基によって定まるという、いわゆる「りんかく官能基」の概念を提唱した。この説では、サイトの種類を決めるものは「りんかく」であり、サイトに接近してからサイトにどう働きかけるかは官能基の親和性によるので、においというのは分子が何種類かのサイトに同時に作用した結果であると述べている。

d. パターン説^{22, 23)}

パターン説とは、1977年に Jurs らがパターン認識手法を用いて、においの研究に応用したものである²³⁾。彼はムスク香をもつとされている 60 物質と、ムスク香をもつとされていない 240 物質について、構造記述子を計算し、線形識別関数によって検討した。その結果、13 個の記述子が選出された。また、においのわからない 9 物質をこの 13 記述子によって予測したところ、全部正しく分類された。すなわち、構造活性相関を研究できるパターン認識の手法は、ムスク化合物の分類に有効であると結論づけている。

その後、彼は、この方法を、モノ環式 nitrobenzene や二環と三環式 benzenoids にも応用したところ、ムスク香の予測に有効であったと述べている^{24, 25)}。しかし、ほかのにおいについて後報が見あたらないようである。そのほか、Schiffman²⁶⁾ は化学物質のにおいに関し、多次元尺度法を利用して検討を加え、また、McGill と Kowalski²⁷⁾ は嗅覚認識空間での固有次元数の決定を試みている。

以上のような嗅覚理論は、すべてにおいをもつ化学物質の特性から検討されたものであるが、リセプタの角度からみた分類では、酸素説、膜組成説、またにおいの識別を神経処理系の機能としたパターン説もある²⁸⁾。いずれにせよ明確な嗅覚理論は確立されていない。

5.2.2 においの質^{7, 8)}

約 40 万種のにおい物質をごく少数のグループに分類しようとする試みは、嗅覚の研究分野では古くからなされている。これらの分類は一部直観や生理学的実験に基づいているものもあったが、大部分は実際の経験に基づいたものである。そのうちでもっとも有名な分類は、Linnaeus, Zwaardemake, Henning, Croker

Table 5.1 Possible Correspondence of Early Classifications to Primary Odors^{7,8)}

Linnaeus (1756) 7 classes	Zwaardemaker (1895) 9 classes	Henning (1915) 6 classes	Crocker & Henderson (1927) 4 classes	Amoore (1962) 7 classes
-	atherische	fruchtig?	acid?	ethereal
aromatici	aromatische	harzig	-	camphoraceous
ambrosiaci	Amber-Moschus	-	-	musky
fragrantes	balsamische	blumig	fragrant	floral
-	-	-	-	minty
-	brenzliche	brenzliche	burnt	pungent
tetri?	widerliche	faulig	-	putrid
alliacei	allyl-cacodyl	-	-	-
hircini	capryl	-	caprylic	-
nauseosi	ekelhafte	-	-	-
-	-	wurzig	-	-

と Henderson, Amoore によるものである^{7,8)}。Table 5.1 はこれらの分類を示したものである。日本では、加福均三²⁹⁾によるものなどがある。

しかしながら、これらの分類は、年齢、性別、生活環境および個人差による感覚の差異などの原因で、その表現や分類がきわめて難しく、決定的な分類方法はまだ確立されていないままである。

5. 3 本研究に利用した官能実験データ

本研究で用いた官能実験データは Amoore⁶⁾ が行ったものである。彼はエーテル臭 (ethereal), 樟脳臭 (camphoric), ジャ香 (musky), 花香 (floral), ハッカ香 (pepperminty), 刺激臭 (pungent), 腐敗臭 (putrid) の 7 種のにおいをそ

れぞれ代表する標準物質として, ethylene dichloride, 1,8-cineole, pentadecanolactone, phenylethylmethylethylcarbinol, menthone, formic acid, dimethyl disulfide を選び, 107 の有香物質について, 標準物質とのにおいの類似度を求める官能実験を行っている。

これらの標準物質は立体化学説に基づく 7 種類の原香を代表しているものであり, 比較的得やすく, 無害, 水に溶けやすい利点を有している。じゃ香物質は固体であるため, 40 度の温水に溶かした。においの強さを等しくするために, 29 人の審査員によって濃度の調節が行われている。Amoore は同程度の強さのにおいの化合物濃度にするために, においの強いじゃ香物質の飽和水溶液を基準として, ほかの 6 種類の標準原香物質はこれと同程度の強さの匂いの濃度を用意した。審査員が 7 つの溶液ににおいの強さの順位をつける。たとえにおいの強さの差が小さくても 7 つの順位をつけなければならない。このように繰り返して平均的な被験者にとって, 同程度の強さのにおいの濃度を決定する。その結果を Table 5.2 に示す。

Table 5.2 Primary Odor Standards⁶⁾

Odor	Compound	Concentration(ppm)
Ethereal	Ethylene dichloride	800
Camphoraceous	1,8-Cineole	10
Musky	Pentadecanolactone	1
Floral	Phenylethylmethylethylcarbinol	300
Minty	Menthone	6
Pungent	Formic acid	50,000
Putrid	Dimethyl disulfide	0.1

被験者は一般研究や事務機関の職員達である。テストはこの目的のために建てられたにおいのない部屋で行った。被験者は、においの強さが予め照合している未知の溶液のにおいを嗅ぎ、においの強さを無視し、その質のみに集中し各標準物質と順番に比較する。どの程度似ているかは、8 の極端に似ている、から始まって、6 の非常に似ている、4 の適当に似ている、2 のかすかに似ている、0 の似ていないまでの類似尺度で書かなければならない。各においの物質は日を異にして 2 度与えられ、その平均値をとる。

本研究では、このうち、エーテル臭、樟脳臭、ジャ香、花香、ハッカ香に関する 97 物質についてのデータを官能実験データとして利用した。これを Table 5.3 に示す。表中に括弧がついているのはこの種のにおいの標準物質であることを示している。この表では、たとえば、acetone, tetrachloride acetylene などは、エーテル臭についての類似度が、ほかのにおいの類似度よりもかなり大きい値を示しているので、エーテル臭に近いにおいをもっていると考えられることを示している。Amoore¹⁶⁾のデータのうちの刺激臭、腐敗臭については、標準物質との類似度が、いずれも小さく、最大でも刺激臭で 1.16、腐敗臭で 2.60 であったので、この 2 種のにおいについては、今回は研究対象から除外した。また、構造の複雑な物質や、原子数の多い物質など、5.4 に述べる解析方法を用いて研究を進めていく上で、かなり時間のかかると思われた物質など 10 物質についても、これを除外したが、これは意図的に行ったものではない。

Table 5.3 Organoleptic Analyses of 97 Odorous Compounds⁶¹

Index	Compound	Matched Conc. ppm	Similarity of Odor to Standards				
			ETH	CAN	MUS	FLO	MIM
1	Acetone	30,000	4.42	1.04	0.63	0.70	1.83
2	Acetophenone	25	0.71	2.00	2.08	3.24	1.55
3	Acetylene tetrachloride	50	4.32	1.05	0.57	1.29	1.27
4	Adamantane	10,000,w/v	1.41	1.95	0.64	0.39	0.87
5	tert-Amyl alcohol	300	2.16	1.84	0.67	1.19	1.67
6	Anisic aldehyde	30	0.77	2.53	1.73	2.81	1.34
7	Anisole	2	2.65	1.44	0.91	0.75	1.25
8	Benzaldehyde	20	1.27	1.73	1.14	2.67	2.14
9	Benzene	200	3.62	1.10	0.70	0.81	0.93
10	Benzonitrile	8	1.14	2.54	1.32	2.16	1.35
11	Benzophenone	55,000,w/v	1.18	1.79	0.99	1.93	1.40
12	Benzyl acetate	100	1.05	1.42	1.18	3.92	1.78
13	Benzyl alcohol	40,000	1.65	1.69	1.68	2.29	1.78
14	l-Borneol	15,w/v	1.23	2.06	1.40	1.10	1.74
15	Bornyl chloride	7,000,w/v	1.76	3.39	1.30	1.50	2.02
16	tert-Butylcarbinol	80,w/v	1.16	1.27	0.89	0.98	0.54
17	n-Butyl propionate	37	1.32	1.47	1.17	3.53	2.34
18	d,l-Camphor	40,w/v	1.60	5.42	1.29	0.90	2.27
19	Carbon tetrachloride	30,000	4.73	0.81	0.48	0.77	1.58
20	l-Carvone	25	0.82	1.78	0.81	2.10	4.60
21	Chloretone	1,500,w/v	1.57	3.10	1.17	1.17	2.01
22	Chlorobenzene	5	2.16	1.47	1.10	1.22	1.10
23	Chloroform	1,300	6.69	0.60	0.24	0.65	0.93
24	1,8-Cineole	10	0.82	(5.23)	1.00	1.21	2.25
25	Coumarin	100,w/v	0.89	1.87	1.96	2.36	1.47
26	Cyclododecanone	25,w/v	1.46	2.21	1.55	1.01	3.06
27	Cyclohexane	40,000	3.66	1.78	0.62	1.30	1.43
28	Cyclohexanol	1,000	1.51	2.25	0.74	1.03	2.03
29	Cyclohexanone	150	1.91	2.06	1.17	1.85	1.89
30	Cyclooctane	10,000	2.57	1.08	0.80	0.78	1.04
31	Cyclooctanone	450	1.55	3.28	0.29	0.87	2.36
32	Cyclopentadecanone	25,w/v	0.35	0.42	5.46	2.52	0.96
33	Cyclopentanone	1,800	2.33	2.05	0.87	1.77	1.65
34	Cyclopentyl acetate	52	0.91	1.75	1.68	4.20	1.46
35	Dibenzyl	80,000,w/v	1.01	2.38	1.75	3.06	2.47
36	Di-n-butyl ether	45	1.29	0.87	1.14	2.83	2.73
37	p-Dichlorobenzene	3,w/v	1.69	1.92	0.93	1.77	0.97
38	1,2-Dichloroethane	800	(6.25)	1.09	0.54	0.87	1.09
39	cis-1,2-Dichloroethylene	1,000	5.45	0.71	1.67	0.69	0.56
40	trans-1,2-Dichloroethylene	1,000	3.41	1.26	0.74	1.19	0.81
41	Diethyl ether	200	5.12	1.86	0.69	1.40	1.80
42	Diethyl sulfate	800	1.86	1.90	1.32	2.45	2.07
43	Dimethylbenzylcarbinol	500	1.02	1.48	1.25	3.29	1.88
44	Dimethylbenzylcarbonyl acetate	35	1.07	2.30	1.14	2.44	3.56
45	2,2-Dimethylpropyl acetate	24	1.34	2.35	1.54	3.51	1.97
46	2,6-Dinitro-3,5-dimethyl-4-acetyl-tert.butylbenzene	6,000,w/v	0.43	0.91	3.94	2.76	1.03
47	2,4-Dinitro-3-methyl-6-tert.butylanisole	23,000,w/v	0.30	1.24	3.57	1.49	1.22
48	Diphenyl ether	1	1.14	1.07	1.04	2.83	2.00
49	Ethyl acetate	500	3.38	1.23	0.67	1.23	1.17

Table 5.3 (continued)

Index	Compound	Matched Conc. ppm	Similarity of Odor to Standards				
			ETH	CAM	MUS	FLO	MIN
50	Eugenol	45	1.28	1.96	1.55	1.76	2.74
51	Geraniol	40	0.88	1.80	2.18	4.38	2.08
52	1,1,1,2,2,3,3-Heptachloro- propane	2,500	1.31	2.16	0.92	2.15	2.06
53	γ -n-Heptyl- γ -butyrolactone	20	0.78	1.26	1.18	1.96	1.12
54	Hexachloroethane	10. w/v	1.14	2.09	0.63	0.91	0.67
55	Hexamethylethane	20,000. w/v	1.26	2.76	0.95	0.71	0.94
56	n-Hexane	40,000	3.90	0.92	0.53	1.19	1.22
57	α -Irene	1	0.46	1.21	1.56	3.61	1.81
58	Isopulegol	17	0.61	1.20	0.48	4.18	2.11
59	Isopulegyl acetate	22	0.68	1.60	0.98	3.64	1.96
60	Isoquinoline	20	0.86	1.89	2.04	2.12	1.85
61	d-Limonene	5,000	0.98	1.34	0.95	3.22	1.92
62	Linalyl acetate	10	1.13	1.79	1.65	3.09	1.69
63	l-Menthole	75. w/v	0.63	3.81	0.61	1.67	3.38
64	d.l-Menthone	6	0.61	1.23	0.61	1.82	(6.60)
65	Menthyl acetate	10	0.88	2.50	0.81	2.30	3.41
66	Methyl anthranilate	500	0.89	2.42	1.89	2.35	2.53
67	d.l-2-methyl-1-butyl acetate	25	1.60	1.78	2.00	3.62	1.99
68	2-Methyl-2-butyl acetate	100	1.98	2.80	1.10	1.90	2.84
69	3-Methyl-1-butyl acetate	22	1.40	1.63	1.58	3.43	1.94
70	d.l-3-Methyl-2-butyl acetate	48	1.71	1.85	1.52	3.19	1.70
71	Methyl cyclopropyl ketone	500	3.77	1.42	0.91	1.26	1.53
72	Methylene chloride	4,000	6.27	0.33	0.42	0.22	0.72
73	Naphthalene	1. w/v	1.77	2.77	0.74	0.88	1.20
74	Nitrobenzene	5	1.26	1.87	1.59	1.53	1.93
75	n-Octane	140,000	1.16	1.60	0.88	2.71	1.89
76	1-Pentyl acetate	40	1.43	1.72	1.75	3.49	2.38
77	2-Pentyl acetate	60	3.02	2.09	1.08	1.73	2.25
78	3-Pentyl acetate	80	2.40	1.89	1.12	1.97	2.50
79	Phenetole	3	2.39	1.14	1.04	0.68	1.12
80	Phenylacetic acid	150. w/v	0.75	0.96	1.98	1.75	1.05
81	β -Phenylethyl alcohol	400	0.49	0.85	2.00	3.38	1.88
82	2-Phenylethyl benzoate	30,000	0.68	1.02	1.56	2.34	1.02
83	d.l- β -Phenylethylmethyl- ethylcarbinol	300	0.43	1.23	1.63	(6.32)	1.53
84	Pinacol	1,000. mg	0.65	2.27	1.30	0.93	1.32
85	d.l-Piperidone	80	1.09	2.12	0.79	1.21	3.41
86	Piperonal	800. w/v	0.90	1.34	1.74	2.60	1.62
87	1-Propanol	8,000	2.28	1.31	1.04	2.03	1.46
88	2-Propanol	35,000	5.11	1.02	0.74	1.13	1.29
89	Pulegone	4	0.78	1.79	0.64	1.15	5.43
90	Salicylaldehyde	10	1.82	2.07	0.97	0.85	1.55
91	Santalol	35	0.84	1.96	1.98	1.36	1.17
92	1,1,2,2-Tetrabromoethane	25	3.47	1.27	0.59	1.31	1.93
93	Thymol	100. w/v	1.93	2.34	0.91	1.30	1.79
94	Trichloroethylene	200	4.58	0.93	0.76	1.01	1.09
95	2,2,4-Trimethylpentane	200,000	1.84	3.05	0.65	1.17	2.60
96	2,4,6-Trinitro-1,3-dimethyl- 5-tert. butylbenzene	14,000. w/v	0.37	0.72	5.06	2.77	0.96
97	Vanillin	200. w/v	0.67	1.06	1.47	2.89	1.25

5. 4 解析方法

本研究では、パターン認識の手法を用いることのできる、計算機プログラムである ADAPT^{30,31)} (Automated Data Analysis using Pattern-recognition Techniques) を用いた。このプログラムは Fig. 5.1 における入力 (input), 前処理 (preprocessing), 特徴抽出 (feature selection), 分類 (data set analysis) と出力 (output) というシステムになっており、種々の解析を行うことが可能であるが、本研究では次のような方法を用いた。まず、一般的な方法として、各物質の分子の構造を入力すると、前処理と呼ばれる操作により、その分子の種々の性質についての数値が得られる (これを付録に示す)。この種々の性質をこのプログラムでは記述子 (descriptor) と呼んでいるが、Table 5.4 に示すように全部で 64 個ある。これらは、第2章にも述べたように、基本的には次の3種類に分類することができる。1つは、トポロジカル記述子 (topological descriptors) と呼ばれるもので、分子中の、炭素原子の数、酸素原子の数、一重結合の数、二重結合の数、といった種類の記述子である。2番目は、幾何学的記述子 (geometric descriptors) と呼ばれ、分子の形状や大きさに関する性質、慣性モーメント、表面積などが含まれる。3番目は、物理化学的性質に関するもので、物理化学的記述子 (physicochemical descriptors) と呼ばれ、全 σ 電荷、分子屈折、自由原子価などが含まれている。

上記の種々の記述子と、Amoore⁶⁾の官能実験データとが、どのように関連づけられるかを調べるために、本研究では、重回帰分析による方法を用いた。まず、ADAPT における特徴抽出と呼ばれる操作により、重回帰分析における説明変数となりうる、上記の 64 の記述子のうちから、いくつかのものを除外する。除外する方法はいくつか考えられるが、ここでは以下のような方法を用いた。97 の物

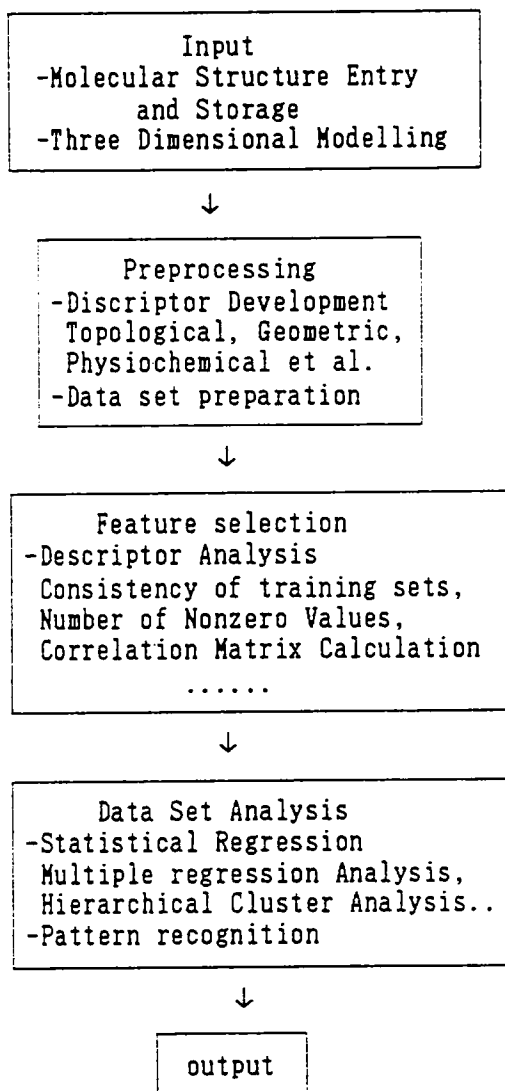


Fig. 5.1 System of ADAPT

Table 5.4 List of Descriptors

Type	No.	Label	Name of Descriptors	ETH	CAN	MUS	FLO	MIN
Topological	1	FRAG	Number of nonhydrogen atoms in structure					
	2	FRAG	Number of carbon atoms in structure					
	3	FRAG	Number of oxygen atoms in structure					
	4	FRAG	Number of bonds in structure				○	○
	5	FRAG	Number of single bonds in structure					
	6	FRAG	Number of double bonds in structure					
	7	FRAG	Number of aromatic bonds in structure					
	8	FRAG	Molecular weight	○	○	⊙	○	○
	9	FRAG	Number of basis rings in structure					○
	10	FRAG	Number of ring atoms in structure					
	11	ALLP	Total number of paths in structure		○			
	12	ALLP	Total number of paths/number of atoms					
	13	MOLC	Path-1 molecular connectivity					
	14	MOLC	Path-1 ring-corrected molecular conn.					
	15	MOLC	Path-1 valence molecular connectivity					
	16	MOLC	Path-2 molecular connectivity					
	17	MOLC	Path-3 molecular connectivity					
	18	MOLC	Path-4 molecular connectivity					
	19	MOLC	Cluster-3 molecular connectivity					
	20	MOLC	Path-cluster-4 molecular connectivity					
	21	SYMM	Topological symmetry out to path length of bonds					
	22	SYMM	Combined symmetry out to path length of bonds					
Geometric	23	GEOM	First geometric axis of molecule				⊙	
	24	GEOM	Second geometric axis of molecule					
	25	GEOM	Third geometric axis of molecule	○	⊙		⊙	⊙
	26	GEOM	First/second geometric axis					
	27	GEOM	First/third geometric axis		○			⊙
	28	GEOM	Second/third geometric axis		○		○	
	29	MOMH	First moment of inertia of molecule			⊙		⊙
	30	MOMH	Second moment of inertia of molecule	⊙	⊙		⊙	○
	31	MOMH	Third moment of inertia of molecule	○	○	⊙		○
	32	MOMH	First/second moment of inertia	⊙	○	⊙	○	○
	33	MOMH	First/third moment of inertia		○	○	○	○
	34	MOMH	Second/third moment of inertia		○		○	○
	35	MOMH	Radius of gyration of structure					○
	36	SA	Pearlman excluded surface area for solvent radius				⊙	⊙
	37	VOL	Pearlman excluded volume for solvent radius					

Table 5.4 (continued)

Type	No.	Label	Name of Descriptors	ETH	CAM	MUS	FLO	MIN
Physicochemical	38	TSCH	Total absolute sigma charge of atoms	⊙	○	○	○	
	39	CSEP	Distance between most (+) and most (-) charge	○	○	○	○	⊙
	40	EDEN	Sigma charge density of an atom in structure	○	○	○	⊙	○
	41	APHN	Minimum autopolarizability value	○	⊙	○	○	
	42	APMX	Maximum autopolarizability value	○	○	○	○	
	43	BOHN	Minimum bond order	○		○	○	
	44	BOHX	Maximum bond order			○		
	45	EDHN	Minimum electron density value		○	○	○	
	46	EDHX	Maximum electron density value	○	○	○	○	○
	47	HOMO	Highest occupied molecular orbital					
	48	LUMO	Lowest unoccupied molecular orbital				○	
	49	ETOT	Total energy	○			○	
	50	FVNN	Minimum free valence value		⊙	○	○	○
	51	FVNX	Maximum free valence value	⊙	○	○	○	○
	52	SENN	Minimum electrophilic superdelocalizability	○	○	○		
	53	SENX	Maximum electrophilic superdelocalizability	○	○		○	
	54	SNNN	Minimum nucleophilic superdelocalizability	○	○			
	55	SNMX	Maximum nucleophilic superdelocalizability	○	○			
	56	SRNN	Minimum free radical superdelocalizability	○		○		
	57	SRMX	Maximum free radical superdelocalizability	○		○		○
	58	MREF	Molar refraction of molecule	⊙	⊙	⊙		
Other	59	STRA	Angle strain energy of molecule					
	60	STRA	Bond strain energy of molecule					
	61	STRA	Non-bonded strain of molecule					
	62	STRA	Torsional strain energy of molecule					
	63	STRA	Other strain energy of molecule					
	64	STRA	Total strain energy of molecule					

質のうち、大多数の物質について、その値が 0 となるような記述子は、解析を進めていくうえで、望ましくないと考え、ここでは一応 6 割以上の物質（59 物質以上）について、値が 0 となるような記述子を除いた。次に、各において、物質を類似度 3 以上と 3 未満の二つのグループにわけ、Fisher 比の値が 10^{-4} 以下の記述子は除いた。ここでいう Fisher 比は、二つのグループの記述子の値の平均値を、それぞれ \bar{X}_1 , \bar{X}_2 , 標準偏差を σ_1 , σ_2 とするとき、

$$F = \frac{(\bar{X}_1 - \bar{X}_2)^2}{\sigma_1 + \sigma_2} \quad \text{によって決まる値である。この値が大きいほど、二つのクラス}$$

を識別する能力が大きいといえる。 10^{-4} という値を用いたのは、文献^{31,32)}を参考としたからである。さらに、二つの記述子の相関係数が 0.9 以上であるような記述子はどちらかを除くが、ここではトポロジカルな記述子や合計を求めている記述子を優先的に除いた。このようにして選んだ記述子を各において示したものが、Table 5.4 の○印および◎印である。

さらに、ADAPT における分類手法により、上記のようにして選ばれた記述子を説明変数とする重回帰分析を行った。各において、説明変数の種々の組合せから得られる重回帰式のうち、ここでは説明変数が 5 個で、かつ、重相関係数をもっとも高いものを選んだ。Table 5.4 中の◎の記述子がそれらである。説明変数を 5 個に選んだ理由については、かならずしも明確な根拠があるわけではないが、説明変数、3~8 の範囲の重回帰分析の結果を比較検討するとともに、一般に変数の数が小さくなれば、相関係数が小さくなること、また、変数の数を多くすれば、相関係数は大きくなっても、解析の意味が失われやすいことなどを勘案したからである。

5. 5 結果と考察

5 種類のにおいごとに、重回帰分析の結果から得られた、5 つの説明変数、回帰係数とその標準誤差、各係数の有意性をみるために計算された t の値および有意水準 $\alpha=0.05$ と 0.01 に対する t 分布表の値、重相関係数、自由度調整済み重相関係数、重回帰式の有意性の検定のための分散分析における、 F の値および $\alpha=0.01$ に対応する F 分布表の値を示したものが Table 5.5.1 から Table 5.5.5 までである。たとえば、Table 5.5.1 のエーテル臭についてみると、説明変数としては、分子屈折 (molecular refraction), X モーメントと Y モーメントの比 (X/y moment), 最大自由原子価 (max free valence), 全 σ 電荷 (total sigma charge), Y モーメント (Y moment), の 5 つであり、それぞれに対する偏回帰係数およびその標準誤差は、2 列および 3 列の欄に示されている。計算された t の値と $\alpha=0.05$, $\alpha=0.01$ に対応する t 分布表の値を比較することに

Table 5.5.1 Result of Ethereal Odorants Using Multiple Regression Analysis ($\alpha=0.05$, $t=1.985$; $\alpha=0.01$, $t=2.627$)

Variable Name	Regression Coefficient	Std. Error of Reg. Coeff.	Computed t-value
Molecular refraction	-0.62797	0.11027	-5.695
X/Y moment	0.30441	0.06035	5.044
Max. free valence	0.33565	0.06732	4.986
Total absolute sigma charge	-0.33073	0.06876	-4.810
Y moment	0.28164	0.09530	2.955
Multiple correlation coefficient..	0.844	Adjusted: 0.837	
F-value for analysis of variance..	45.245	F=3.213 ($\alpha=0.01$)	

Table 5.5.2 Result of Camphoric Odorants Using Multiple Regression Analysis ($\alpha=0.05$, $t=1.985$; $\alpha=0.01$, $t=2.627$)

Variable Name	Regression Coefficient	Std. Error of Reg. Coeff.	Computed t-value
Z principal axis	0.21472	0.09682	2.218
Min. autopolarizability	0.27571	0.08744	3.153
Min. free valence	-0.30399	0.09216	-3.299
Y moment	-0.54039	0.14399	-3.753
Molecular refraction	0.47224	0.14752	3.201
<hr/>			
Multiple correlation coefficient..	0.633	Adjusted:	0.612
F-value for analysis of variance..	12.176	F=3.213($\alpha=0.01$)	

Table 5.5.3 Result of Musky Odorants Using Multiple Regression Analysis ($\alpha=0.05$, $t=1.985$; $\alpha=0.01$, $t=2.627$)

Variable Name	Regression Coefficient	Std. Error of Reg. Coeff.	Computed t-value
Molecular refraction	0.28876	0.15018	1.923
Z moment	0.92098	0.16843	5.468
Molecular weight	-0.78383	0.19640	-3.911
X/Y moment	-0.28513	0.09640	-2.958
X moment	0.36712	0.15396	2.384
<hr/>			
Multiple correlation coefficient..	0.715	Adjusted:	0.700
F-value for analysis of variance..	19.019	F=3.213($\alpha=0.01$)	

Table 5.5.4 Result of Floral Odorants Using Multiple Regression Analysis ($\alpha=0.05, t=1.985$; $\alpha=0.01, t=2.627$)

Variable Name	Regression Coefficient	Std. Error of Reg. Coeff.	Computed t-value
Molecule surface area	1.26012	0.22206	5.675
Y principal axis	-0.43405	0.10715	-4.051
Z principal axis	-0.25571	0.08309	-3.078
Y moment	-0.62553	0.19770	-3.164
Sigma charge density	-0.15296	0.08073	-1.895
Multiple correlation coefficient.. 0.646 Adjusted: 0.626			
F-value for analysis of variance.. 13.038 F=3.213($\alpha=0.01$)			

Table 5.5.5 Result of Minty Odorants Using Multiple Regression Analysis ($\alpha=0.05, t=1.985$; $\alpha=0.01, t=2.627$)

Variable name	Regression Coefficient	Std. Error of Reg. Coeff.	Computed t-value
Molecular surface area	1.28956	0.20880	6.176
X moment	-1.12422	0.21013	-5.350
Z principal axis	-0.30948	0.09708	-3.188
Distance between most pos. and most neg.	-0.19774	0.08793	-2.249
X/Z principal axis	-0.19499	0.09228	-2.113
Multiple correlation coefficient.. 0.577 Adjusted: 0.551			
F-value for analysis of variance.. 9.076 F=3.213($\alpha=0.01$)			

より、いずれの偏回帰係数も有意 ($\alpha=0.01$) であることがわかる。重相関係数は 0.844, 自由度調整済み重相関係数は 0.837 であり, 分散分析のための F の値は 45.245 で, $\alpha=0.01$ における F 分布表の値 3.213 よりも大きいので, この重回帰式は有意であることがわかる。ほかのにおいについても, 重回帰式はいずれも有意 ($\alpha=0.01$) であり, 偏回帰係数についても, $\alpha=0.05$ の場合, ジャ香の分子屈折, 花香の σ 電子密度を除いては, いずれも有意である。Table 5.6 に, 5 種のにおいごとに, 5 つの説明変数およびにおいの類似度の平均値と標準偏差とを示した。Table 5.5 と Table 5.6 の値を用いることにより, ある物質についてのにおいの類似度を計算することができる。たとえば, エーテル臭について, 類似度を Y_E , 5 つの説明変数の値を X_{E1} , X_{E2} , X_{E3} , X_{E4} , X_{E5} とすると, Y_E は次式から計算することができる。

$$\begin{aligned} \frac{Y_E - 1.85}{1.45} = & -0.62797 \frac{X_{E1} - 39.8}{13.1} + 0.30441 \frac{X_{E2} - 1.32}{0.265} + 0.33565 \frac{X_{E3} - 0.932}{0.450} \\ & - 0.33073 \frac{X_{E4} - 0.885}{0.345} + 0.28167 \frac{X_{E5} - 578}{480} \quad (5.1) \end{aligned}$$

樟脳臭, ジャ香, 花香, ハッカ香についても, それぞれのにおいの類似度を Y_C , Y_M , Y_F , Y_P , また各説明変数の値をそれぞれ X_{Ci} , X_{Mi} , X_{Fi} , X_{Pi} (ただし, $i=1$ から 5) とすると, それぞれ以下の式となる。

$$\begin{aligned} \frac{Y_C - 1.78}{0.841} = & 0.21472 \frac{X_{C1} - 0.111}{0.187} + 0.27571 \frac{X_{C2} - 0.245}{0.137} - 0.30399 \frac{X_{C3} - 0.0363}{0.178} \\ & - 0.54039 \frac{X_{C4} - 578}{480} + 0.47224 \frac{X_{C5} - 39.8}{13.3} \quad (5.2) \end{aligned}$$

Table 5.6 List of Average and Std. Dev. Values of Variables

Odour	Variables					Experimental Similarity	
	1	2	3	4	5		
Ethereal	average	39.8(cm ³ /mol)	1.32	0.932	0.885(au)	578(amuA ²)	1.85
	std.dev.	13.1	0.265	0.450	0.345	480	1.45
Camphoric	average	0.11(A ²)	0.245(ev ⁻¹)	0.0363	578(anuA ²)	39.8(cm ³ /mol)	1.78
	std.dev.	0.187	0.137	0.178	480	13.1	0.841
Musky	average	39.8(cm ³ /mol)	185(amuA ²)	144(amu)	1.31	737(amuA ²)	1.27
	std.dev.	13.1	206	52.3	0.259	593	0.833
Floral	average	30(A ²)	1.0(A ²)	0.11(A ²)	578(anuA ²)	-0.260(au/nm)	1.98
	std.dev.	56.5	0.728	0.187	480	0.0960	1.10
Minty	average	30(A ²)	737(amuA ²)	0.11(A ²)	2.8(A)	532	1.83
	std.dev.	56.5	593	0.187	0.958	794	0.939

$$\begin{aligned} \frac{Y_M - 1.27}{0.833} = & 0.28876 \frac{X_{M1} - 39.8}{13.1} + 0.92098 \frac{X_{M2} - 185}{206} - 0.78383 \frac{X_{M3} - 144}{52.3} \\ & - 0.28513 \frac{X_{M4} - 1.31}{0.259} + 0.36712 \frac{X_{M5} - 737}{593} \end{aligned} \quad (5.3)$$

$$\begin{aligned} \frac{Y_F - 1.98}{1.10} = & 1.26012 \frac{X_{F1} - 304}{56.5} - 0.43405 \frac{X_{F2} - 1.08}{0.728} - 0.25571 \frac{X_{F3} - 0.111}{0.187} \\ & - 0.62553 \frac{X_{F4} - 578}{480} - 0.15296 \frac{X_{F5} + 0.260}{0.0960} \end{aligned} \quad (5.4)$$

$$\begin{aligned} \frac{Y_P - 1.83}{0.939} = & 1.28956 \frac{X_{P1} - 304}{56.5} - 1.12422 \frac{X_{P2} - 737}{593} - 0.30948 \frac{X_{P3} - 0.111}{0.187} \\ & - 0.19774 \frac{X_{P4} - 2.85}{0.958} - 0.19499 \frac{X_{P5} - 532}{794} \end{aligned} \quad (5.5)$$

上記の各式によって計算された値と、類似度との対応関係を示したものが、Fig. 5.2 から Fig. 5.6 までである。エーテル臭の場合に、もつともよい対応関係が得られ、相関係数は 0.844 である。ハッカ香の場合にはかならずしも対応はよくないが、類似度のデータは数個を除くと、ほぼ 45 度の対角線付近に散らばっている。

なお、Amoore⁶⁾は、物質の分子の形の類似度と、各においの類似度との相関係数を求め、エーテル臭、樟脳臭、ジャ香、花香、ハッカ香について、それぞれ 0.66, 0.58, 0.53, 0.58, 0.45 を示している。今回得られた相関係数の値は、いずれもこれらより大きい。

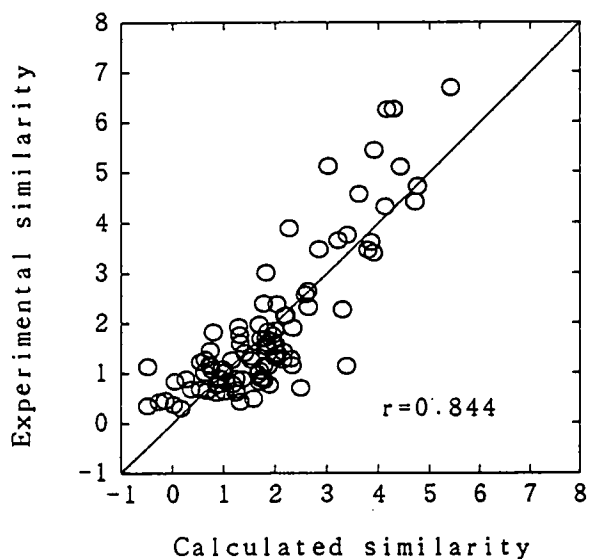


Fig. 5.2 The relation between experimental similarities of ethereal odour and those calculated from Eq.(5.1)

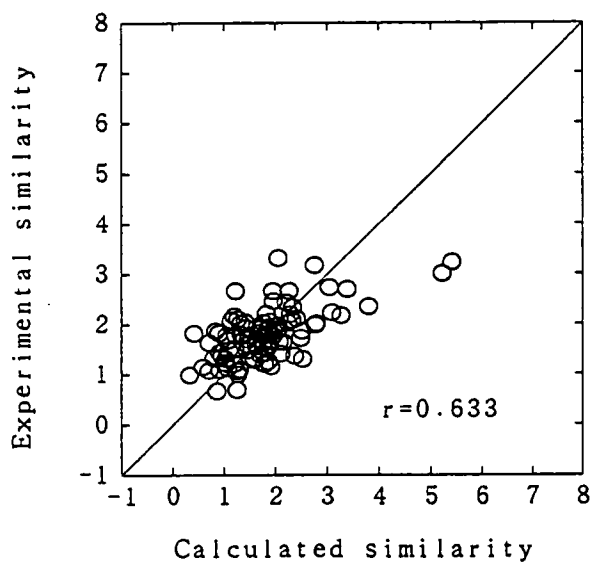


Fig. 5.3 The relation between experimental similarities of camphoric odour and those calculated from Eq.(5.2).

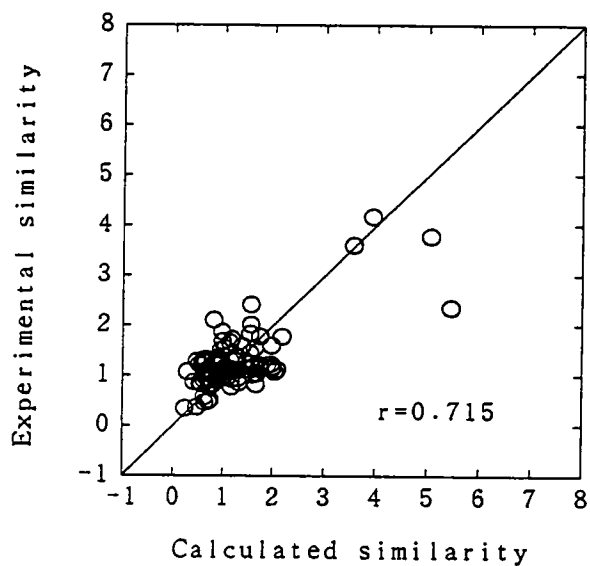


Fig. 5.4 The relation between experimental similarities of musky odour and those calculated from Eq.(5.3).

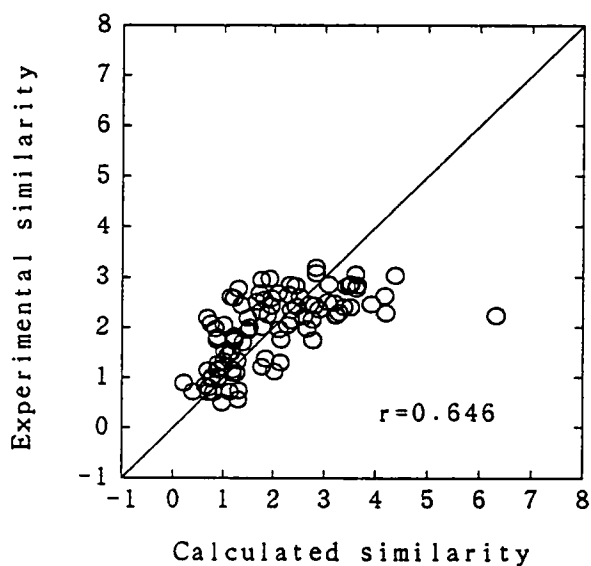


Fig. 5.5 The relation between experimental similarities of floral odour and those calculated from Eq.(5.4).

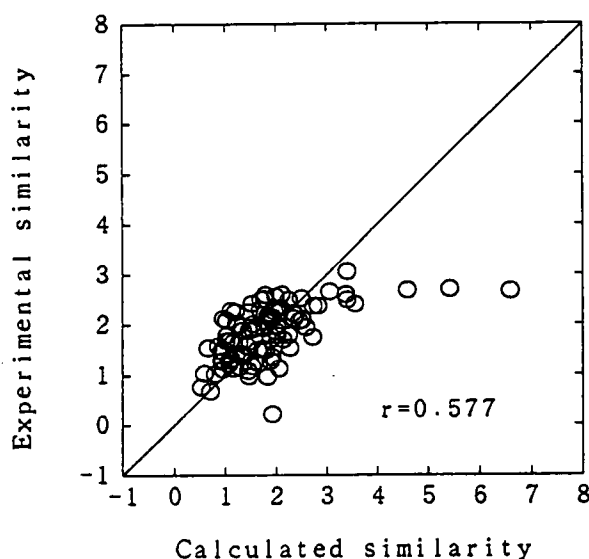


Fig. 5.6 The relation between experimental similarities of pepperminty odour and those calculated from Eq.(5.5)

各においに対応する説明変数とその意味について考えると以下のとおりである。

一般に物質の屈折率を n 、密度を ρ とすれば、比屈折 r は、 $r = \frac{n^2 - 1}{(n^2 + 2)\rho}$ となるが、この r にモル質量 M を乗じたものが分子屈折 (molecular refraction) である。屈折率は温度、圧力などによって変化するが、比屈折 r は温度、圧力および物質の状態 (気体、液体など) にほとんど依存しない。また、分子屈折は光の波長が一定であれば、物質に固有な値となる。X, Y, Z モーメント (X, Y, Z moment) は、直交する軸に関する慣性能率のことで、その大きさの順に X, Y, Z となっている。モーメントは、分子が回転しやすいか否かを決める一つの指標と考えられる。自由原子価 F_r (free valence) は分子軌道法的に、 $F_r = \sqrt{3} - \sum_s' P_{rs}$ と定義される。ただし、 P_r は π 結合次数であり、 \sum_s' は r 番目の原子と結合し

ている原子について和をとることを意味している。 F_r の値が大きい位置にラジカル反応が起こりやすいとされている⁴⁵⁾。Max free valence, min free valence は、それぞれ分子についての自由原子価の最大値と最小値を意味している。全 σ 電荷 (total sigma charge) は、 σ 結合における各原子の σ 電荷の絶対値の合計を示す。一般に σ 結合は π 結合よりもエネルギー準値が低く、結合は安定である。 σ 電子密度 (sigma electron density) とは、 σ 電子が分子内にどのように分布しているかを示す値であるが、ここでは各原子がもつ σ 電子密度の値のうちで、負の値の最大値が用いられている。Distance between most pos. and most neg. とは、分子内における最大の正電荷をもつ原子と、最大の負電荷をもつ原子との間の距離である。これらはいずれも σ 結合に関する情報である。X, Y, Z principal axes は、一つの分子について、分子構造の重心を原点にし、各原子の座標をそれぞれ、それらの質量でウェイトづけて与え、主成分分析を行ったとき、得られる固有値で、大きさの順に X, Y, Z となっている。分子の構造の‘長さ’、‘幅’、‘厚さ’の2乗の値にほぼ対応している。分子表面積 (molecular surface) は、一つの分子の表面積を意味している。自己分極率 (autopolarizability) は、 r の位置の原子のクーロン積分 α_r の変化による、全 π 電子密度 q_r の増減の度合を示す量で、 $\pi_{rr} = \frac{\partial q_r}{\partial \alpha_r}$ で与えられる。この値の絶対値が大きい位置に、求電子的、求核的反応がともに起こりやすいとされている³³⁾。

においと分子の性質との関連について、今回得られた結果を、偏回帰係数の大小のみからみると、エーテル臭では、分子屈折が、樟脳臭では、Y モーメントが、ジャ香では、Z モーメント、花香とハッカ香では分子表面積が、それぞれ絶対値でもっとも大きい値となっている。しかし、これらを用いて、単回帰式であらわせば、相関係数は、-0.695, -0.190, 0.549, 0.489, 0.250 となり、いずれもあ

まり大きな値を示さない。今回の検討は、各においについて、どのような性質が、関連しそうかということを示すものであるが、においのメカニズム、いわゆる嗅覚理論とどのように関連するかなどについては、今後の検討課題である。

今回得られた結果が、においをもつほかの物質についても適用しうるか否かという問題が残されている。この点については、本来、新しい物質について、官能検査を行って、類似度を得、(5.1)式から(5.5)式によって計算される値と比較すべきであるが、ここでは、次のような方法によって、検討を行った。

Amoore¹⁰⁾ は、文献などの記述に基づき、各種のにおいをもつ物質を分類しているが、ここでは、エーテル臭をもつ物質と、ジャ香をもつ物質について検討を行った。エーテル臭をもつとして分類されている 46 物質のうち、今回用いた 10 物質および、今回の計算手法では、時間がかかったり、適用が困難と思われる 9 物質を除いた。27 物質について、(5.1)～(5.5)式を用いて類似度の計算を行った。また、ジャ香を有するとされている 69 物質のうち、同様な理由で除いたもの以外の 44 物質、さらに花香を有するとされている 67 物質中の 44 物質について、類似度の計算を行った。Table 5.7 がエーテル臭についての計算結果であり、Table 5.8 と Table 5.9 がそれぞれジャ香と花香についての結果である。*でつけられた数値は、その物質について、(5.1)～(5.5)式によって計算された五つの値の中でもっとも高い値である。エーテル臭をもつとされる 27 物質のうち、26 物質までが、エーテル臭の類似度が最も大きい値を示し、かつ、22 物質は、類似度は 3 以上となっている。ジャ香をもつとされる 44 物質についても、33 物質がジャ香の類似度がもっとも高く、かつそれらの物質の類似度は 3 以上であった。さらに、花香をもつとされている 44 物質については、37 物質がもっとも高い値であった。Amoore の分類が正しく行われているとすれば、エーテル臭、ジャ香と花香をもつとされる物質について、今回導出した式を用い

Table 5.7 Results of Prediction Set Compounds Having an Ethereal Odor

Index	Compound	Values Calculated from Eq.(5.1)~(5.5)				
		ETH	CAM	MUS	FLO	MIN
1	Acetonitrile	*2.82152	0.94339	1.28899	0.80824	0.71501
2	Acetylene	*3.04157	0.92694	1.40760	0.81304	-0.13125
3	Bromoform	*4.38754	-0.62734	0.17749	0.97052	0.67970
4	Carbon disulphide	*3.45068	1.36791	0.78960	1.89306	1.59690
5	1,3-Dibromo-2,2-Dimethylpropane	*2.56074	1.27237	1.18255	0.87912	0.83088
6	1,2-Dibromo-1,1,2-trifluoroethane	*2.76535	-0.15271	0.72758	1.13783	1.44259
7	1,3-Dichloropropanol-2	*4.25146	-1.10164	0.05151	1.31786	1.06527
8	2,2-Dimethyl-3-bromopropane	*3.23808	-0.40896	-0.02855	1.96213	1.76765
9	2,2-Dimethyl-3,3-dibromopropane	1.87604	0.97029	0.92238	*2.19453	2.11495
10	Dimethyl ether	*2.21619	1.18138	0.86850	2.15580	1.99152
11	Dioxan	*5.66624	-0.74963	1.17955	1.55489	1.18557
12	Ethylbromide	*3.51493	1.66566	0.66007	2.04485	1.77289
13	Ethylchloride	*3.66746	-0.93530	0.61294	1.43605	1.41066
14	Ethylene	*4.38594	-1.36360	1.06052	1.17828	1.36600
15	Ethylene oxide	*3.67864	0.69327	1.23053	1.02333	0.12003
16	Furan	*4.90935	4.42335	0.83037	1.27477	0.74082
17	Methyl acetate	*3.84129	1.19168	0.47392	1.44847	1.31783
18	Methylbromide	*5.10809	0.93814	0.92621	1.73010	1.78845
19	Methylchloride	*3.64347	-0.95155	0.67270	0.87834	0.74880
20	Methyl β -chloroethyl ether	*4.44175	-1.30836	1.17366	1.08699	0.67545
21	Methyl formate	*3.56478	-1.20481	1.03133	1.84460	2.25994
22	Methyl malonate	*5.18077	-0.07718	1.03317	1.34956	1.18227
23	Pentachloroethane	*3.36364	1.19006	0.88712	2.10398	2.31398
24	Propylchloride	*3.74718	-0.83174	0.72175	1.56078	1.38942
25	Pyrrole	*3.59907	-0.86621	1.07496	1.62884	1.96191
26	1,2,2,2-Tetrabromoethane	*3.66562	1.24535	0.54967	1.56961	1.17651
27	Tetrahydrofuran	*3.33445	-1.10242	0.42721	0.42668	0.52288

Table S.3 Results of Prediction Set Compounds Having a Musky Odor

Index	Compound	Values Calculated from Eq.(5.1)~(5.5)				
		ETH	CAM	MUS	FLO	MIN
1	2-Bromo-4-tertbutyl-5-methoxytoluene	0.43057	2.10327	3.16469	*3.52323	2.51980
2	2-Bromo-4,6-dinitro1,3-dimethyl-5-tertbutylbenzene	-0.96920	0.98369	*4.14142	2.14437	0.72365
3	Cycloheptadecanone	-0.49801	1.76446	*5.33601	3.24110	2.56293
4	Cyclohexadecanone	-0.31304	1.59013	*4.18297	3.48606	2.70186
5	Cyclo-octadecanone	-0.47206	1.91448	*7.30062	2.67403	2.13975
6	Cyclotetradecanone	0.06006	2.03395	3.20564	*3.44578	3.15606
7	Cyclotridecanone	0.20941	1.88824	2.51320	*3.58145	3.18952
8	Decamethylene malonate	4.42829	-5.58692	*5.97482	-2.70694	-7.19781
9	Decamethylene oxalate	4.24361	-5.03317	*5.13582	-2.22119	-6.38192
10	3,5-Dinitro-2,4-dimethyl-6-tertbutylbenzene	-1.16795	1.54464	*4.58796	2.60517	1.55577
11	3-Methylcyclopentadecanone	0.09810	1.84967	*4.03878	3.38320	2.46547
12	1-Methylcyclopentadecan-2-one	0.05406	2.01517	*4.36477	3.46513	2.91478
13	1-Methylcyclopentadecan-4-one	0.01223	1.84644	*3.99437	3.56643	2.46247
14	γ -Octyl- γ -butyrolactone	1.70505	-0.17227	2.63605	*3.14707	1.35127
15	Pentadecanolactone	-0.58511	1.44260	3.20036	*3.35153	2.30717
16	Tetradecamethylene carbonate	5.83413	-6.85723	*5.90933	-2.92895	-9.10744
17	Tetradecanolactone	-0.44178	1.47944	2.37403	*3.43649	2.40898
18	Tridecamethylene carbonate	4.64841	-5.19626	*5.06074	-2.01852	-6.43165
19	Tridecanolactone	0.06239	2.09818	*3.39254	3.10991	2.92997
20	3,5-Dinitro-2,4-dimethyl-6-tertbutylbenzaldehyde	-1.06304	1.44890	*4.03604	2.56904	1.68057
21	3,5-Dinitro-2,4-dimethyl-6-tertbutylbenzonitrile	-0.93968	1.72783	*4.29817	2.80691	2.10978
22	2,4-Dinitro-3,5-dimethyl-6-fluorotertbutylbenzene	-0.83521	1.27510	*3.40077	2.88999	1.97354
23	2,6-Dinitro-3,5-dimethyl-4-fluorotertbutylbenzene	-0.57013	1.59023	*3.76439	2.80899	2.08431
24	eso-Dinitro-p-methyltertbutylbenzene	-0.95255	1.48399	2.36497	*3.06667	2.41223
25	3,5-Dinitro-2-methyl-4-methoxyacetophenone	-0.19876	1.26732	*3.78597	2.60822	2.11495
26	4,6-Dinitro-2,3,5-trimethyltertbutylbenzene	-1.21720	1.40183	*3.39271	3.12390	2.12453
27	Dodecamethylene carbonate	3.75354	-3.83475	*4.35366	-0.61494	-4.36338
28	Ethylene sebacate	-0.51538	1.78167	2.77322	*3.29535	2.84035
29	Ethylene undecanedioate	2.63510	-1.22088	2.82373	*3.02449	-1.02166
30	α -Heptyl- γ -butyrolactone	1.26479	0.94059	2.22339	*3.63266	2.46840
31	Hexadecamethylene imine	*5.97013	-6.32069	5.95403	-2.75980	-11.01900
32	Hexadecanolactone	-0.95740	1.42124	*4.78357	3.22048	1.97613
33	2,4,6-Trinitro-3,5-dimethyltertbutylbenzene	-0.92782	1.39693	*4.38559	2.38354	1.41668
34	2,4,6-Trinitro-3-methyl-5-bromotertbutylbenzene	-0.84733	1.08119	*4.90455	1.82574	0.22634
35	2,4,6-Trinitro-3-methyltertbutylbenzene	-0.66540	1.25185	*4.02494	2.21035	1.41635
36	2,4,6-Trinitro-3-methyl-5-chlorotertbutylbenzene	-0.76626	1.26618	*4.67710	2.01894	0.90674
37	2,4,6-Trinitro-3-methylditertbutylbenzene	-1.65715	1.48568	*5.26394	2.64762	1.13237
38	2,4,6-Trinitro-3-methyl-5-fluorotertbutylbenzene	-0.54866	1.23415	*4.24491	2.06950	1.15081
39	2,4,6-Trinitro-1-methyl-3-n-hexylbenzene	-0.19946	-0.49695	*5.17436	2.09167	0.03913
40	2,4,6-Trinitro-3-methyl-5-iodotertbutylbenzene	-0.96813	0.63659	*4.56269	1.68476	-0.45321
41	2,4,6-Trinitro-3-methylisopropylbenzene	-0.38345	1.15527	*3.92583	2.22662	1.55116
42	Undecamethylene carbonate	3.06890	-2.84964	*3.69673	0.54054	-2.66042
43	Undecamethylene oxalate	3.27869	-3.91930	*4.43943	-0.63426	-4.11674
44	α -Undecyl- γ -butyrolactone	2.88345	-2.06121	*4.49236	0.71034	-2.21454

Table 5.3 Results of Prediction Set Compounds Having a Floral Odor

Index	Compound	Values Calculated from Eq.(5.1)~(5.5)				
		ETH	CAM	MUS	FLO	MIN
1	α -Amylpyridine	1.33116	1.64647	1.44744	*2.70707	2.38056
2	α -Benzyl- γ -butyrolactone	0.78951	1.74106	1.47178	*2.64963	1.91718
3	Benzyl ethoxyacetate	1.11417	1.68684	2.04946	*2.43840	2.41162
4	2-Biphenyl ethyl ether	0.77908	1.84097	1.49093	2.38495	*2.43597
5	6-Bromo-1-methyl-3-isopropylbenzene	1.16549	1.40003	1.19963	*2.53001	1.63622
6	β -Cyclohexylethyl alcohol	1.11812	1.57034	1.21870	*2.28235	1.93415
7	Decamethylene carbonate	*1.99657	-1.91364	1.30961	0.87916	-6.25356
8	α, β -Dihydroxylbutane phenylacetate	-0.49814	1.08411	1.54937	*2.87257	2.15914
9	α, γ -Dihydroxylbutane phenylacetate	-0.73600	0.83822	1.48656	*2.78420	1.98168
10	2,4-Dihydroxy-4-methylpentane phenylacetate	-0.86395	0.78252	1.50878	*2.79038	1.46902
11	α, β -Dihydroxypropane phenylacetate	-0.57335	1.28044	1.38184	*2.69994	2.15178
12	1,1-Dimethylcyclohexane	2.10218	*2.12803	1.09805	1.13798	1.49667
13	2-Methyl-6-bromobenzothiazole	1.44228	1.54016	0.95182	*1.91340	0.86077
14	Methyl heptene carboxylate	*3.31794	1.25805	1.32645	2.58559	2.11608
15	Methylhexylacetaldehyde	1.77631	1.17271	1.48188	*2.85968	2.34817
16	2-Methyl-5-isopropylhexahydrobenzaldehyde	1.63422	2.28287	1.48850	2.36235	*2.71520
17	Nonanolicanolactone	1.62519	0.05844	1.32516	*2.90999	1.72231
18	Pentamethylphenylisothiocyanate	0.38388	2.04069	2.14519	*2.82213	1.97933
19	2-Phenylbenzothiazole	1.01175	1.89001	1.59755	*2.49497	2.17699
20	α -Phenyl- γ -butyrolactone	0.99764	1.40608	1.44485	*2.48378	2.07398
21	Phenylethyl aldehyde	2.09709	1.69447	1.27558	*2.24674	1.74803
22	Phenylethyl methoxyacetate	1.08062	0.79517	1.79976	*2.83102	1.92013
23	2,4-Dimethylheptanol-6	0.49648	1.74538	1.36582	*2.85169	2.45446
24	Phenylamine	0.52961	1.39420	1.55732	*2.71408	2.32577
25	Diphenylmethane	0.66756	1.34636	1.53106	*2.89075	2.26780
26	Ethylcyclohexane	1.36617	1.35188	1.59647	*2.48141	1.96599
27	Ethyl hydrogen adipate	1.96300	1.73926	1.13950	1.58384	*2.22042
28	2-Furylbenzothiazole	0.82290	0.65397	1.53620	*2.44461	0.52222
29	α -n-Hexyl- γ -valerolactone	1.01908	1.47267	1.46655	*2.50551	1.97219
30	Indole	0.80563	1.14119	1.51381	*3.05851	2.27387
31	α -Ionone	1.73396	1.97599	1.06604	1.77002	*2.02467
32	γ -Isobutylpyridine	0.48081	1.21027	1.69999	*2.84160	1.97467
33	p-Isothiocyano benzaldehyde	1.85225	1.46263	1.33148	*2.36554	2.21360
34	4-methoxyacetophenone	0.68884	1.05439	1.51652	*2.16848	0.21385
35	2-Methoxy-5-chlorophenylisothiocyanate	1.61339	1.31623	1.36273	*2.70585	1.58296
36	3-Methoxy-4-chlorophenylisothiocyanate	1.24515	1.26710	1.49046	*2.03689	1.40881
37	Methyl benzoate	1.25403	1.54363	1.86016	*2.15427	1.55747
38	α -Phenylethylpyridine	0.98049	1.53593	1.33589	*2.49582	1.97826
39	α -Phenylpropylpyridine	1.82193	1.39786	1.22759	*2.49572	2.05877
40	Phoron	0.82411	0.97510	1.59819	*2.67979	1.66417
41	α -Propylpyridine	1.16912	0.32982	1.66774	*2.35628	0.60626
42	γ -Propylpyridine	1.97010	0.41709	1.43358	*2.98261	2.47590
43	2- α -Pyrrolylbenzothiazole	1.99938	1.46721	1.31194	*2.23767	2.13204
44	2-p-Tolylbenzothiazole	1.92642	1.12851	1.30722	*2.27132	2.26470

ると、確かにそれぞれエーテル臭，ジャ香と花香の類似度がほかのにおいよりも大きい値を示す傾向が明かとなった。今後，ほかのにおいも含め，より多くの物質について検討する必要がある。

5. 6 結論

本章では，人間生活との関わりの深い，臭気物質についてにおいの質に関する検討を行った。その成果は以下のとおりである。

エーテル臭，樟脳臭，ジャ香，花香およびハッカ香に対するにおいの類似度が 0～8 の数値で示されている，Amoore⁶⁾ のデータのうち，97 の物質を用いて，パターン認識の手法を用いることの出来る計算機プログラム ADAPT^{30,31)}により，分子の 64 の性質についての数値を計算し，類似度を目的変数とする重回帰分析を行った。各においごとに 5 つの説明変数からなる，もつとも相関係数の高い，重回帰式を導出したが，それらの説明変数は，分子屈折，モーメント，モーメントの比，自由原子価などで，各においによって異なるが，Table 5.5.1～Table 5.5.5 に示されている。また導出された類似度を与える式は，それぞれのにおいごとに，(5.1)～(5.5)式で示される。エーテル臭の場合が，相関係数がもつとも高く，0.844 であった。これらの解析には用いられていない物質で，Amoore¹⁰⁾により，エーテル臭をもつとされている 27 物質，ジャ香をもつとされている 44 の物質と花香をもつとされている 44 の物質について，(5.1)～(5.5)式を用いて，それぞれ類似度を計算した。エーテル臭をもつとされている物質については，27 物質中 26 物質が，エーテル臭の類似度がもつとも大きい値を示した。ジャ香をもつとされている物質についても，44 物質中 33 物質が，ジャ香の類似度がもつとも高い値を示した。さらに，花香をもつとされている物質について

も、44 物質中 37 物質が、じゃ香の類似度がもっとも高い値を示した。

参考文献

- 1) 環境庁編：環境白書 平成2年版，大蔵省印刷局(1990)。
- 2) 環境庁大気保全局編：悪臭防止法，帝国地方行政学会(1973)。
- 3) 石飛博之：悪臭規制物質の追加と臭気対策の強化，公害と対策，25，1519～1526(1989)。
- 4) 山本剛夫，高木興一編：環境衛生工学，167～184，朝倉書店(1988)。
- 5) 西田耕之助：悪臭研究の課題と今後の動向，公害と対策，22，9(1986)。
- 6) J. E. Amoore: Molecular basis of odor, CHARLES C THOMAS PUBLISHER (1970). 原 俊昭訳：匂い—その分子構造，恒星社厚生閣版(1973)。
- 7) 赤星亮一：香料の化学，大日本図書(1983)。
- 8) 吉田利男，鶴田治樹：匂いの化学，化学総説，14，169～198(1976)。
- 9) 長谷川香料編：においの化学，裳華房(1988)。
- 10) J. E. Amoore: The Stereochemical Theory of Olfaction, 1. Identification of the Seven Primary Odours, Proc. Sci. Sec., Toilet Goods Asso., No. 37(suppl): 1～12(1962)。
- 11) J. E. Amoore: The Stereochemical Theory of Olfaction, 2. Elucidation of the Stereochemical Properties of the Olfactory Receptor Sites, Proc. Sci. Sec., Toilet Goods Asso., No. 37 (suppl): 13～23(1962)。
- 12) J. E. Amoore: Stereochemical Theory of Olfaction, Nature, 198, 271～272(1963)。
- 13) W. Moncrieff: The Chemical Senses, 2nd ED., Leonard Hill, London

(1951).

- 14) R. H. Wright: Odour and Molecular Vibration. I. Quantum and Thermodynamic Consideration. J. Appl. Chem., 4, 611~615(1954).
- 15) R. H. Wright and R. S. E. Serenius: Odour and Molecular Vibration. II. Raman Spectra of Substances with the Nitrobenzene Odor. J. Appl. Chem., 4, 615~621(1954).
- 16) G. M. Dyson: Raman Effect and the Concept of Odours. Perf. Essent. Oil record, 28, 13~19(1937).
- 17) R. H. Wright: The Musk Odour. Perf. Essent. Oil record, 58, 648~651 (1967).
- 18) R. H. Wright: The Science of Smell, 1964, 菊池俊英訳: 匂いの科学, みすず書房(1969).
- 19) M. G. J. Beets: Structure-activity Relationships. Vol. IV. C. J., Ed., Pergamon Press, New York(1973).
- 20) L. Kruger, A. N. Feldzamen and W. R. Miles: A Scale for Measuring Supra Threshold Olfactory Intensity. Am. J. Psychol., 68, 117~123(1955).
- 21) L. Kruger, A. N. Feldzamen and W. R. Miles: Comparative Olfactory Intensities of the Aliphatic Alcohols in Man. Am. J. Psychol., 68, 386~395(1955).
- 22) K. R. Brower and R. Schafer: The Recognition of Chemical Types by Odor. J. Chem. Educ., 52, 538~540(1975).
- 23) W. E. Brugger and P. C. Jurs: Extraction of Important Molecular Feature of Musk Compounds Using Pattern Recognition Techniques. J. Agric. Food Chem., 25, 1158~1164(1977).

- 24) C. L. Ham and P. C. Jurs: Structure-activity Studies of Musk Odorants Using Pattern Recognition: Monocyclic Nitrobenzene. Chemical Senses, 10, 491~505(1985).
- 25) J. N. Narvaez, B. K. Lavine and P. C. Jurs: Structure-activity Studies of Musk Using Pattern Recognition: Bicyclo- and Tricyclo-benzoids. Chemical Senses, 11, 145~156(1986).
- 26) S. S. Schiffman: Physicochemical Correlates of Olfactory Quality, Science, 185, 112~117(1974).
- 27) J. R. McGill and B. R. Kowalski: Intrinsic Dimensionality of Smell, Analytical Chemistry, 49, 596~602(1977).
- 28) P. H. Lindsay and D. A. Norman著, 中溝幸夫ほか訳: 情報処理心理学入門, サイエンス社(1983).
- 29) 加福均三: にほひ, 河出書房(1942).
- 30) ADAPT reference manual, Molecular Design Ltd., San leandro, Califonia (1986).
- 31) 構造活性相関システム ADAPT, 第一版, 富士通株式会社(1988).
- 32) 佐々木慎一, 阿部英次, 高橋由雅, 高山千代蔵, 宮下芳勝: 化学者のためのパターン認識序説, 16~23, 東京化学同人(1984).
- 33) 米沢貞次郎, 永田親義, 加藤博史, 今村 詮, 諸熊奎治: 量子化学入門, 化学同人(1986).

第6章 分子の構造特性と炭化水素類の生体毒性の関連について

6. 1 はしがき

大気汚染物質のうち、一酸化炭素、硫黄化合物、窒素酸化物やオキシダントといった種類の化合物についての人間に対する毒性はよく知られている。たとえば、1950年 11月 24日にメキシコのボザリカにある天然ガスの脱硫工場で不注意による H_2S 漏洩事件は、 H_2S の人体被害についてもっとも有名なものである¹⁾。ここ十数年、大気汚染物質のうち、微量成分であっても、有機炭化水素類の生体毒性は、その重要性がよく認識されている²⁾。特に、発ガン性の高い芳香族炭化水素や生体毒性の強い塩素化炭化水素およびアルデヒド類といった種類の化合物は注目を集めている³⁾。

化学物質の生体毒性についてのメカニズムはまだはっきりしていないが、生体内に侵入して毒性を発現するには、①生体内の受容体 (receptor) 位置への到達、②受容体との間のコンホメーション (conformation) の適合、③受容体の活性中心との反応という三つの段階が必要とされている⁴⁾。その受容体は化学物質と特異的に結合する生体側の特殊な部位であって、細胞膜または細胞内に存在するタンパク質と考えられている。現在受容体位置への到達のしやすさを電子構造から説明することが明らかにされていないので、分子構造の立場からはむしろ到達しのちの受容体との間のコンホメーション、活性中心との反応についての取り扱いが中心となる。これらの反応様式は強弱さまざまであるが、いずれの場合にも化学物質と受容体の生体組織との間の電子的相互作用に依存していることはいうまでもない。したがって、化学物質の電子的特性を知ることは生体毒性の解明において非常に重要であると考えられる。

本研究では、反応性指数 HOMO, LUMO, 全エネルギー, フロンティア電子密度 (fr) および superdelocalizability (Sr) などに着目し, これらの指数と炭化水素類の生体反応の毒性指標との関係を比較し, 反応性指数が毒性指標にどのように対応しているかを検討する。

6. 2 従来の研究

化学物質の毒性作用機序と電子構造の指数とを関連づけるのは, 生体内の受容体がわかっている場合と, 生体内の受容体がわかっていない場合とでは異なる⁴⁾。生体内の受容体がわかっている場合, 受容体を細胞レベルの仮想的作用点の一つとして多くの化合物の生体作用機序への説明が成功した例が比較的多い。たとえば, Hansch と藤田⁵⁾ は, 反応性指数 (ここでは, 水素原子に対する他原子の電子的特性によって定まる置換定数 σ が用いられている) と分配係数 (水/オクタノール系) の組合わせによって多くの生理活性物質の作用機序を説明している。また, この分配係数も, 電子密度や求電子的 superdelocalizability などの分子特性と関係していることが Rogersら⁶⁾ によって報告されている。

しかし, 多くの場合は, むしろ上述のような例は少なく, 受容体構造はよくわかっていない。ただし, 同種の動物に対して, 構造の類似した化学物質の受容体は同じものと考えられる。したがって, この場合, 化学物質の毒物作用と分子特性とを比較して, 分子内のどの位置が重要であるか, あるいはどの分子特性が生体毒性指標とよく対応するか, どの構造が有効であるかを求めることによって, 受容体の性質や構造を知る手がかりになると考えられる。たとえば, Snyder と Merril⁷⁾ はアムフェタミンなど幻覚作用物質について電荷, フロンティア電子密度 (fr), HOMO, LUMO, superdelocalizability (Sr) と自由原子価 (free va-

lence)などを求め、薬理作用を比較した結果、活性の違いは、受容体との反応、すなわち電子構造との差によると指摘している。Boulangeら⁸⁾が、GABA (gamma-amino butyric acid), TACA(trans-4-amino crotonic acid), muscimol(5-amino methylisoxazol-3-ol), THIP (4,5,6,7-tetra hydroiso xazolo[5,4-c]pyridin-3-ol), THAZ (5,6,7,8-tetrahydro-4H-isoxazolo[4,5-d]azepin-3-ol), isomuscimol (3-aminomethylisoxazol-5-ol), iso-THIP(4,5,6,7-tetrahydroisoxazolo[3,4-c]pyridin-3-ol), iso-THAZ (5,6,7,8-tetrahydro-4H-iso-xazolo[3,4-d]azepin-3-ol)などの化合物についての活性な agonist あるいは antagonist 性質を分子コンホメーション、原子価および over populations などによって説明している。たとえば、化合物の電子局在化 (electronic delocalization) が高ければ、antagonist な性質を生じると指摘されている。

そのほか、フェキシユリン誘導体のニコチン様作用⁹⁾、抗生物質リンコマイシン¹⁰⁾、サイロトロピン分泌ホルモン¹¹⁾、麻酔作用物質メトキシフルランなどの薬理作用¹²⁾、突然変異機構¹³⁾やベンジジンなどの発ガンメカニズム¹⁴⁾への分子軌道法によるアプローチがなされている。

以上の研究で用いられている化学物質は、大気中に存在する一般的な炭化水素類ではなく、特殊な炭化水素類である。また、これらの研究は、反応性指数を用いて生体活性相関を検討したものであり、生体毒性の実験結果を説明できるかどうかという疑問がある。

1983 年に和田ら¹⁵⁾は、Drug-Dosage in Laboratory Animal(1966)により入手した、4 種以上の動物の LD₅₀ 値のある化合物を対象物質とし、経口および静脈内投与毒物の急性毒性、50% 致死量 (LD₅₀) と動物の体重または体表面積との関係を単回帰分析によって検討した。1986 年に三角¹⁶⁾は、炭素数 6 の hexane とその代謝物質のみについて反応性指数 HOMO, LUMO と、末梢優位の神経毒性の

強さの順序との関係を直接に試みたところ、結びつくにいたらなかった。そのほか、大気中に存在する炭化水素類について、反応性指数と生体毒性指標との関係を検討したものがあまり見あたらないようである。

本章では、大気中に存在する芳香族炭化水素、塩素化脂肪族炭化水素およびアルデヒド類について、動物実験によって得られている生体毒性指標と反応性指数との関係を検討する。

6. 3 解析方法

本章の解析方法として、生体反応の毒性指標と、GAUSSIAN 82 などによって計算した反応性指数との相関を(6.1)～(6.4)式で示す一次回帰直線、対数回帰、指数回帰とべき乗回帰によって検討する。

一次回帰直線	$Y = aX + b$	(6.1)
--------	--------------	-------

対数回帰	$Y = a \ln X + b$	(6.2)
------	-------------------	-------

指数回帰	$Y = be^{aX}$	(6.3)
------	---------------	-------

べき乗回帰	$Y = bX^a$	(6.4)
-------	------------	-------

ここで、 a と b は係数である、 X は反応性指数、たとえば、HOMO の値であり、 Y は生体毒性指標、たとえば、24 時間半数致死量 (LD_{50}) の値である。

6. 4 本研究で利用した実験データ

一般に大気中に存在する炭化水素類のうち、非天然発生源由来（すなわち人間の活動に由来する）のものについて、固定発生源と移動発生源とに分けられる。固定発生源のうちでは溶剤関係事業場の、また移動発生源のうちでは自動車の占

める寄与率が高いことは明らかである¹⁷⁾。有機溶剤の主要部分を占める化合物は、塩素系溶剤と芳香族溶剤である。ここでは、芳香族炭化水素、脂肪族塩素化炭化水素、アルデヒド化合物をおもに取り上げることにする。

現在、これらの生体毒性実験に関して、それぞれの論文についての各種の実験条件がまちまちであり、動物側の問題から、たとえば、物質の投与方法がマウス、ラットでは腹腔注射、ウサギ、イヌでは静脈注射などという具合に実験条件を整えることは実際に困難な点が多く、また施設の点でも実験費用の点でも困難が多い。おのおのの物質についての生体毒性実験が多くなされているが、同一実験条件下の化合物の毒性比較実験が非常に少ない。しかも、たとえ同一実験条件であっても、対象物質の数が非常に少ないので、有意な結果が得られにくい。たとえば、ポリ塩素化炭化水素による吸入の急性毒性、肝機能の影響などの実験が多数行われてきたが、化合物の数が6種しかない¹⁸⁻²⁰⁾。本研究で利用したのは、後述したように、同一実験条件下での二つの動物生体毒性の実験結果である。

6.4.1 芳香族炭化水素および脂肪族塩素化炭化水素

大気汚染に関連した芳香族炭化水素の発生源としては、これらの化合物の製造に関するもの、使用に関するもの、および燃焼に関するものに大別できる。製造に関する発生源としてはコークス炉、タール蒸留所など石炭系のほか、石油系製造関連の諸施設、燃焼関連の発生源としては自動車排ガスをあげることができる。使用に関する発生源として重要視すべきことは、溶剤使用にともなう芳香族炭化水素の大気中への発散である。溶剤は、おもに塗料や接着剤などに用いられている。また、これらの人体影響については、たとえば、ベンゼンの急性毒性作用として麻酔作用があるが、慢性毒性作用はベンゼン同族体のそれよりはるかに強く、おもに骨髄に作用して種々の血液変化をもたらすことが知られている²¹⁾。

脂肪族塩素化炭化水素は、脂肪族炭化水素の水素原子と塩素原子が置換して合成され、反応性に富み、溶解性を有するために、原料、溶媒あるいは抽出剤としてよく用いられている。これらは大企業から、家内工業を含む中小零細企業まで幅広く利用されている。しかし、不燃性で作業上の危険性がないと思われているせいか取り扱いがずさんで、ここ数年間爆発や中毒事件などが目立っており、生体毒性問題が取り上げられている。これらの物質は、いずれも麻酔作用が強いが、実質性肝障害や腎障害を引き起こす作用は飽和脂肪族と不飽和脂肪族とでは著しく異なることが知られている²²⁾。

ここで利用したデータは、NAKAJIMA ら²³⁾が、芳香族炭化水素と脂肪族塩素化炭化水素について、雌雄のラットの肝臓の薬物代謝酵素に関する検討を行ったものである。

生体に入った化学物質の組織内濃度がある一定以上になると、毒性が現れる。これは、生体内における代謝速度の減少に伴う蓄積によりおこる。代謝速度の減少は代謝酵素活性の低下または酵素阻害により起こる。同種の動物に対して、構造の類似した化学物質の代謝速度の差がその物質の構造差の主要な原因となつていと考えられる。NAKAJIMA ら²³⁾は揮発性のあるこれらの化合物に関して、酵素の研究に応用できるガスクロマトグラフ法を用いて薬物代謝酵素を評価するという簡単な方法を開発した。実験動物は 250g と150g に達した wistar の雌雄のラットを用いている。これは、性が遺伝的に支配されており、性の違いによって実験成績が異なることがよく知られているからである。食物の影響を検討するために、この実験は、給食（実験中えさをやる）と断食（実験中えさをやらない）の二つの場合に分けて行われている。断食の場合は、給食で用いられている食物の代わりに、同量の飲料水のみがラットに与えられている。実験方法(in vitro)では、ラットの肝臓を取り出し臓器切片を作り、円心分離機などによって一連の

処理が行われている。1ml の上澄み液が薬物代謝酵素源として用いられている。試薬特級の炭化水素類の水溶液 0.1ml が酵素の作用を受ける物質（基質と呼ぶ）として用いられている。酵素と基質は、2ml の cofactor 溶液とともに密閉の試験管に入れられ、培養される。この基質の消滅速度を測定することによって代謝反応の速度は評価され、単位 $\text{n}\cdot\text{mol/g/min}$ で表される。一つの実験では、五つのラットを用いている。Table 6.1 には給食と一日断食の2群のラットに対する炭化水素類の代謝速度の値を示している。表中の数値はすべて、5つのラットに対する平均値と標準偏差の値である。

実験結果^{2,3)}では明らかに、雌雄両性の一日断食のラットの場合、芳香族炭化水素と脂肪族塩素化炭化水素を代謝する肝臓ミクロソーム酵素の活性が著しく上昇した。断食のため、肝臓の重さが減少したにもかかわらず、雌雄両性とも、全体の肝臓の活性の有意な上昇がみられた。また、1,1,1-trichloroethane, tetrachloroethylene, carbon tetrachloride の代謝速度はどちらのラットに対してもほかの炭化水素類に比べて、非常に小さいことがわかる。さらに、表からもわかるように、多数の雄のラットにおける炭化水素類の代謝速度は、給食と断食両方の場合とも、雌のそれより少し速い。

6.4.2 アルデヒド化合物

アルデヒド類には脂肪族アルデヒド、芳香族アルデヒド、複素環式アルデヒドに分けられる。工業的に溶剤などとして使用される以外に、一般生活環境では有機物の不完全燃焼によってアルデヒドが発生する。また、大気中では自動車排気ガスから放出される炭化水素類と窒素酸化物の光化学反応によって、二次汚染物質としてのアルデヒド類が生成する。後者は、光化学スモッグの被害について、アルデヒドがその一因であると考えられる。大気中のアルデヒド類の主要成分は

Table 6.1 Effect of 1-day Food Derivation on the Activity of Drug-metabolizing Enzyme*

Index	compound	Metabolic Rate (nmol/g/min)					
		Male			Female		
		A	B	C	D	E	F
		Fed	Fasted	Fasted/Fed	Fed	Fasted	Fasted/Fed
1	Benzene	13.7±5.4	36.4±2.8	2.7	8.5±0.2	29.3±1.2	3.4
2	Toluene	18.1±4.9	40.3±4.8	2.2	10.6±4.1	29.9±1.6	2.8
3	m-Xylene	21.0±5.5	41.0±1.9	2.0	16.3±3.6	33.3±3.5	2.0
4	Ethylbenzene	22.9±6.3	40.8±3.5	1.8	13.5±4.5	27.8±1.8	2.1
5	n-Propylbenzene	46.5±12.8	77.2±17.4	1.7	24.7±5.9	50.8±3.9	2.1
6	Cumene	36.6±4.3	75.9±1.6	2.1	14.6±4.5	26.9±3.5	1.8
7	Styrene	28.5±4.3	46.1±1.6	1.6	16.8±3.2	36.1±6.5	2.1
8	Dichloromethane	28.5±1.5	60.9±1.9	2.1	21.5±5.5	51.7±2.9	2.4
9	Chloroform	19.7±2.6	55.1±7.5	2.8	15.3±6.8	39.3±2.5	2.6
10	Carbon tetrachloride	1.9±0.2	5.9±0.8	3.1	1.1±0.5	4.5±0.3	4.1
11	1,1-Dichloroethane	19.1±3.3	56.0±2.4	2.9	14.6±1.6	48.5±12.2	3.3
12	1,2-Dichloroethane	23.6±1.1	59.8±3.1	2.5	14.8±4.1	53.3±2.9	3.6
13	1,1,1-Trichloroethane	0.5±0.2	1.2±0.2	2.4	0.4±0.3	0.8±0.5	2.0
14	1,1,2-Trichloroethane	21.0±1.9	56.0±3.0	2.7	12.9±1.3	46.8±8.3	3.6
15	1,1,1,2-Tetrachloroethane	8.1±2.0	32.8±8.4	4.0	6.9±2.7	26.9±6.7	3.9
16	1,1,2,2-Tetrachloroethane	13.3±0.6	40.0±2.4	3.0	15.7±5.2	30.5±1.6	1.9
17	Trichloroethylene	18.9±7.4	57.0±1.9	3.0	13.4±3.8	38.4±2.4	2.9
18	Tetrachloroethylene	0.5±0.3	1.9±0.3	3.8	0.7±0.5	1.8±1.5	2.6
19	1,1-Dichloroethylene	31.1±6.6	67.3±6.6	2.2	25.4±2.7	44.6±4.2	1.8
20	1-Chloropropane	37.6±5.9	100.0±5.2	2.7	17.8±2.9	40.8±10.2	2.3
21	Monochlorobenzene	8.2±1.6	35.5±6.3	4.3	10.0±0.8	31.3±5.6	3.1

* The values in the columns Fed and Fasted represent the mean±SD for five rats.

formaldehyde, acetaldehyde などといった種類の低脂肪族アルデヒドであり、これらは眼および上部気道に対する刺激性が強いといわれている²⁴⁾。

ここで利用した実験データは Patty の著書から引用したものである²⁴⁾。彼は脂肪族飽和アルデヒド、脂肪不飽和アルデヒドと芳香族および複素環式アルデヒドに関する生体毒性実験結果、たとえば、24 時間半数致死量などをまとめている。しかし、ここでの

実験条件もまちまちで、たとえば、動物種ではマウス、ラット、モルモット、イヌ、ウサギとネコがあり、投与方法では経口、皮下と腹腔がある。本研究で利用したのは、ラットと経口の条件下で用いた化合物の数をもっとも多い実験結果である。

Table 6.2 に 14 種の脂肪族飽和アルデヒド、脂肪族不飽和アルデヒドおよび複素環式アルデヒドについて、それぞれの代表物質のラットに対する急性毒性の

Table 6.2 Summary of LD₅₀'s Values for Rat Exposed to Aldehydes

Index	Compound	24-Hour LD ₅₀ (g/kg)
Saturated Compound		
22	Formaldehyde	0.8
23	Acetaldehyde	1.93
24	Chloroacetaldehyde	0.05~0.4
25	Propionaldehyde	1.4
26	n-Butylaldehyde	5.9
27	Isobutylaldehyde	3.7
28	n-Pentylaldehyde	3.2~6.4
29	Isovalerylaldehyde	>3.2
30	n-Hexanaldehyde	4.9
Unsaturated Compound		
31	Acrolein	0.046
32	Methacrylaldehyde	0.14
33	2-Ethyl-3-propylacrolein	3.0
34	Crotonaldehyde	0.3
35	Methyl-β-ethylacrolein	4.3
Cyclocompound		
36	Furfural	0.05~0.1

経口致死量 LD_{50} (g/kg) をまとめている。そのうち、致死量の値が一つでない場合、実際の解析ではその幾何平均値を採用した。

実験結果では、脂肪族飽和アルデヒドの急性毒性については、formaldehyde では、致死濃度が低く、致死原因は呼吸器刺激によるものとされている。Acetaldehyde, propionaldehyde, butylaldehyde などでは、致死濃度が高く、致死原因は呼吸中枢の機能低下と肺の炎症によるものとされている。脂肪族不飽和アルデヒドの急性毒性は、脂肪族飽和アルデヒドのそれと比較して非常に強く、致死原因は気管支および肺の炎症によると考えられる。複素環式アルデヒドは、揮発性が低いため致死濃度に達する例が少ないが、経口投与または注射による急性毒性では、複素環式に属する furfural の毒性が強い。死亡動物に肺浮腫などがみられている。

6. 5 結果と考察

6. 5. 1 芳香族炭化水素および脂肪族塩素化炭化水素

NAKAJIMA らが用いた 21 種の化合物を分類すれば、7 種の芳香族炭化水素、13 種の脂肪族炭化水素と 1 種の monochlorobenzene となる。これらの 21 種の化合物についての反応性指数の値を Table 6. 3 に示す。これらの反応性指数と各生体毒性指標 (Table 6. 1) との相関関係を 21 種すべての化合物と、7 種の芳香族炭化水素および 13 種の脂肪族塩素化炭化水素の別に、単回帰分析によって検討した結果を、Table 6. 4~Table 6. 6 に示す。表中に*印をつけた数値は $\alpha = 0.05$ の場合、相関係数が有意であることを示す。

21 種すべての化合物の代謝速度値と、それぞれ各反応性指数との相関係数がもっとも高いのは、雄の給食と断食の代謝速度の場合がともに LUMO の値、これ

Table 6.3 Reactivity Index of Aromatic and Chlorinated Hydrocarbons (HF/3-21G, OPT)

Index	HOMO	LUMO	T. E.	fr ^(E)	fr ^(H)	fr ^(R)	Sr ^(E)	Sr ^(N)	Sr ^(R)
1	-0.33901	0.15125	-229.42	0.35550	0.66022	0.37456	1.04864	4.36509	2.31367
2	-0.32624	0.14989	-268.24	0.34959	0.85315	0.47915	1.07157	5.69184	2.47899
3	-0.32079	0.14865	-307.06	0.28956	0.83037	0.41524	0.90265	5.58607	2.79342
4	-0.32714	0.14959	-307.04	0.34672	0.84743	0.48202	1.05985	5.66502	2.99020
5	-0.32592	0.15130	-345.87	0.34811	0.85706	0.48471	1.06806	5.66464	2.97470
6	-0.32599	0.14866	-345.85	0.34527	0.83631	0.47857	1.05914	5.62566	2.98325
7	-0.29205	0.09933	-305.85	0.33780	0.60224	0.47002	1.15665	6.06302	3.60984
8	-0.45182	0.12053	-953.39	0.78593	4.81919	2.41601	1.73948	39.98415	20.00585
9	-0.46756	0.08102	-1410.08	0.54168	5.06279	2.53141	1.15853	62.48815	31.24408
10	-0.48067	0.04702	-1866.77	0.40832	5.09374	2.54687	0.84948	108.33135	53.95911
11	-0.44173	0.13093	-992.22	0.80353	4.78681	2.40392	1.81905	36.56007	18.30384
12	-0.44807	0.12981	-992.22	0.71301	1.39956	1.05629	1.59129	10.78160	6.18646
13	-0.45764	0.09126	-1448.92	0.54357	4.95005	2.48748	1.18777	54.24120	27.25701
14	-0.44941	0.10448	-1448.92	1.14248	3.17006	1.58557	2.54217	30.34131	15.17185
15	-0.46072	0.08197	-1905.62	0.81229	4.94190	2.47607	1.76309	60.28913	30.15569
16	-0.45218	0.09284	-1905.62	0.43288	1.88565	0.94507	0.95732	20.31075	10.16038
17	-0.39861	0.11800	-1447.72	0.38640	1.74175	1.01829	0.96937	14.76059	7.75011
18	-0.40188	0.09777	-1904.41	0.31181	0.98487	0.64835	0.77587	10.07334	5.42466
19	-0.39620	0.13767	-991.02	0.38847	1.44297	0.88571	0.98049	10.48137	5.5439
20	-0.42691	0.17109	-574.33	1.28947	3.44939	1.84131	3.02047	20.16126	8.50405
21	-0.34964	0.12950	-686.13	0.32422	0.92987	0.62736	0.92730	7.18046	4.05533

Table 6.4 The Linear, Logarithmic, Exponential and Exponent Correlation Coefficients between Reactional Index(Table 6.3) and Toxicological Index(Table 6.1) of Aromatic and Chlorinated Hydrocarbon(n=21)

Index	HOMO	LUMO	T. E.	fr ^(E)	fr ^(N)	fr ^(R)	Sr ^(E)	Sr ^(N)	Sr ^(R)
Linear									
A	-0.39	<u>0.64*</u>	<u>-0.62*</u>	0.17	-0.29	-0.29	0.31	-0.46	-0.47
B	-0.16	<u>0.63*</u>	-0.46	0.42	-0.14	-0.12	0.52	-0.38	-0.40
C	0.44	-0.41	<u>0.62*</u>	0.13	0.27	0.28	0.02	0.31	0.31
D	-0.26	0.53	-0.46	0.11	-0.24	-0.23	0.20	-0.43	-0.44
E	-0.06	0.46	-0.36	0.38	-0.09	-0.07	0.43	-0.34	-0.35
F	0.43	-0.39	0.37	0.31	0.36	0.38	0.23	0.48	0.49
Logarithmic									
A	-0.39	<u>0.62*</u>	-0.52	0.12	-0.27	-0.27	0.32	-0.40	-0.42
B	-0.15	<u>0.62*</u>	-0.33	0.37	-0.06	-0.06	0.52	-0.24	-0.26
C	0.46	-0.39	<u>0.61*</u>	0.14	0.30	0.33	-0.03	0.36	0.37
D	-0.25	0.55	-0.34	0.10	-0.18	-0.19	0.23	-0.31	-0.32
E	-0.06	0.51	-0.22	0.38	-0.02	-0.01	0.50	-0.17	-0.18
F	0.43	-0.42	0.35	0.36	0.35	0.38	0.25	0.41	0.43
Exponential									
A	-0.35	0.59	-0.59	0.18	-0.28	-0.28	0.30	-0.43	-0.44
B	-0.26	0.54	-0.49	0.25	-0.23	-0.22	0.35	-0.39	-0.40
C	0.53	-0.42	<u>0.66*</u>	0.19	0.33	0.34	0.06	0.35	0.35
D	-0.32	0.55	-0.51	0.15	-0.30	-0.30	0.25	-0.47	-0.48
E	-0.23	0.48	-0.44	0.23	-0.22	-0.37	0.31	-0.38	-0.38
F	0.42	-0.35	0.35	0.32	0.35	0.37	0.24	0.44	0.45
Exponent									
A	-0.35	0.58	-0.51	0.15	-0.24	-0.26	0.34	-0.37	-0.39
B	-0.25	0.54	-0.40	0.22	-0.18	-0.19	0.38	-0.31	-0.32
C	0.54	-0.40	<u>0.65*</u>	0.21	0.38	0.39	0.02	0.42	0.42
D	-0.31	0.57	-0.42	0.12	-0.25	-0.26	0.29	-0.37	-0.38
E	-0.22	0.49	-0.36	0.21	-0.18	-0.18	0.36	-0.29	-0.30
F	0.41	-0.38	0.33	0.36	0.34	0.40	0.26	0.39	0.40

Table 6.5 The Linear, Logarithmic, Exponential and Exponent Correlation Coefficients between Reactional Index(Table 6.3) and Toxicological Index(Table 6.1) of Aromatic Hydrocarbon(n=7)

Index	HOMO	LUMO	T. E.	fr ^(E)	fr ^(N)	fr ^(R)	Sr ^(E)	Sr ^(N)	Sr ^(R)
Linear									
A	-0.21	-0.06	<u>0.88*</u>	0.12	0.30	<u>0.62</u>	0.25	0.48	0.41
B	0.01	0.13	<u>0.81*</u>	0.20	0.36	0.51	0.17	0.29	0.21
C	<u>0.71</u>	0.50	<u>-0.74</u>	0.21	-0.13	<u>-0.73</u>	-0.27	<u>-0.88*</u>	<u>-0.84*</u>
D	-0.34	-0.15	<u>0.80*</u>	-0.21	0.25	0.47	0.03	0.54	0.40
E	-0.21	-0.11	0.42	-0.03	0.07	0.24	0.12	0.25	0.23
F	0.47	0.21	<u>-0.93*</u>	0.42	-0.37	<u>-0.62</u>	0.08	<u>-0.79*</u>	<u>-0.62</u>
Logarithmic									
A	-0.20	-0.06	<u>0.85*</u>	0.13	0.28	<u>0.61</u>	0.25	0.48	0.44
B	0.02	0.13	<u>0.77*</u>	0.20	0.36	0.51	0.18	0.31	0.24
C	<u>0.70</u>	0.50	<u>-0.78*</u>	0.19	-0.10	<u>-0.74</u>	-0.25	<u>-0.88*</u>	<u>-0.86*</u>
D	-0.33	-0.15	<u>0.79*</u>	-0.20	0.23	0.48	0.02	0.54	0.46
E	-0.21	-0.12	0.41	-0.03	0.05	0.23	0.11	0.25	0.23
F	0.46	0.21	<u>-0.95*</u>	0.41	-0.36	<u>-0.64</u>	0.10	<u>-0.80*</u>	<u>-0.66</u>
Exponential									
A	-0.32	-0.15	<u>0.94*</u>	0.04	0.30	<u>0.69</u>	0.25	<u>0.61</u>	0.54
B	-0.05	0.08	<u>0.83*</u>	0.18	0.35	0.55	0.19	0.35	0.26
C	<u>0.73</u>	0.55	<u>-0.71</u>	0.18	-0.05	<u>-0.70</u>	-0.32	<u>-0.85*</u>	<u>-0.85*</u>
D	-0.44	-0.21	<u>0.86*</u>	-0.30	0.26	0.53	0.01	<u>0.65</u>	0.54
E	0.27	-0.17	0.39	-0.08	0.01	0.20	0.11	0.26	0.25
F	0.45	0.20	<u>-0.93*</u>	0.42	-0.35	-0.59	0.10	<u>-0.74</u>	-0.58
Exponent									
A	-0.31	-0.15	<u>0.92*</u>	0.06	0.29	<u>0.69</u>	0.25	<u>0.61</u>	0.57
B	-0.04	0.08	<u>0.80*</u>	0.18	0.35	0.54	0.19	0.36	0.30
C	<u>0.72</u>	0.54	<u>-0.74</u>	0.16	-0.03	<u>-0.71</u>	-0.30	<u>-0.84*</u>	<u>-0.86*</u>
D	-0.43	-0.21	<u>0.87*</u>	-0.29	0.25	0.54	-0.00	<u>0.66</u>	0.57
E	-0.27	-0.17	0.38	-0.07	0.00	0.21	0.10	0.26	0.26
F	0.43	0.19	<u>-0.94*</u>	0.41	-0.34	<u>-0.60</u>	0.11	<u>-0.75*</u>	<u>-0.63</u>

Table 6.6 The Linear, Logarithmic, Exponential and Exponent Correlation Coefficients between Reactional Index(Table 6.3) and Toxicological Index(Table 6.1) of Chlorinated Hydrocarbon(n=13)

Index	HOMO	LUMO	T. E.	fr ^(E)	fr ^(N)	fr ^(R)	Sr ^(E)	Sr ^(N)	Sr ^(R)
Linear									
A	-0.30	<u>0.81*</u>	<u>-0.85*</u>	0.54	-0.17	-0.14	0.58	-0.47	-0.49
B	-0.27	<u>0.80*</u>	<u>-0.79*</u>	<u>0.60</u>	-0.14	-0.12	<u>0.64*</u>	-0.46	-0.48
C	0.01	-0.43	<u>0.71*</u>	-0.16	-0.03	-0.05	-0.17	0.17	0.17
D	-0.30	<u>0.66</u>	<u>-0.68*</u>	0.27	-0.22	-0.21	0.31	-0.48	-0.49
E	-0.13	<u>0.63</u>	<u>-0.67</u>	0.48	-0.12	-0.10	0.50	-0.43	-0.44
F	0.43	-0.38	0.26	0.22	0.28	0.30	0.17	0.47	0.47
Logarithmic									
A	-0.29	<u>0.76*</u>	<u>-0.85*</u>	0.52	-0.07	-0.05	0.58	-0.37	-0.41
B	-0.26	<u>0.75*</u>	<u>-0.81*</u>	0.58	-0.03	-0.02	<u>0.64*</u>	-0.33	-0.38
C	0.02	-0.42	<u>0.62</u>	-0.21	-0.09	-0.12	-0.22	0.10	0.11
D	-0.29	<u>0.66</u>	<u>-0.65</u>	0.29	-0.13	-0.14	0.34	-0.38	-0.40
E	-0.12	<u>0.65</u>	<u>-0.62</u>	0.53	-0.03	-0.00	0.57	-0.29	-0.30
F	0.42	-0.43	0.27	0.25	0.26	0.32	0.20	0.38	0.41
Exponential									
A	-0.11	0.58	<u>-0.62</u>	0.47	-0.09	-0.07	0.49	-0.33	-0.34
B	-0.11	0.55	-0.55	0.47	-0.09	-0.08	-0.49	-0.32	-0.33
C	0.03	-0.44	<u>0.70*</u>	-0.16	-0.03	-0.06	-0.17	0.18	0.18
D	-0.17	0.56	-0.54	0.38	-0.16	-0.16	0.40	-0.41	-0.42
E	-0.08	0.49	-0.49	0.43	-0.11	-0.10	0.44	-0.32	-0.33
F	0.40	-0.35	0.23	0.24	0.27	0.30	0.19	0.43	0.44
Exponent									
A	-0.10	0.56	<u>-0.60</u>	0.50	0.02	0.03	0.53	-0.22	-0.24
B	-0.10	0.53	-0.54	0.49	0.01	0.01	0.53	-0.21	-0.23
C	0.02	-0.43	<u>0.62</u>	-0.20	-0.09	-0.11	-0.21	0.11	0.11
D	-0.16	0.57	-0.52	0.41	-0.06	-0.07	0.45	-0.28	-0.30
E	-0.08	0.49	-0.47	0.46	-0.01	-0.01	0.49	-0.21	-0.22
F	0.39	-0.39	0.24	0.27	0.26	0.31	0.23	0.36	0.39

らの比の場合が全エネルギーであるが、雌の場合がいずれも 0.6 以上の値はみられなかった。雄の給食における代謝速度値と全エネルギーの関係を図示したものは、Fig. 6.1 である。図からわかるように、相関関係があまりよくない。図中に○印の線の幅は、その値の標準偏差を示している。

7 種の芳香族炭化水素について、各生体毒性指標に対応するもつとも相関係数の高い反応性指数は、雄ラットの場合、給食と断食とも、指数回帰分析を行ったときの全エネルギーである。また、給食と断食の代謝速度の比の場合、相関の高い反応性指数は、対数回帰分析を行ったときの $Sr^{(N)}$ と $Sr^{(R)}$ であり、それに次いで全エネルギーの場合である。雌の場合、断食における代謝速度と反応性指数との相関が良くないが、給食の場合と、給食と断食における代謝速度の比の場合とともに、全エネルギーとの間に高い相関係数が得られた。Fig. 6.2～ Fig.

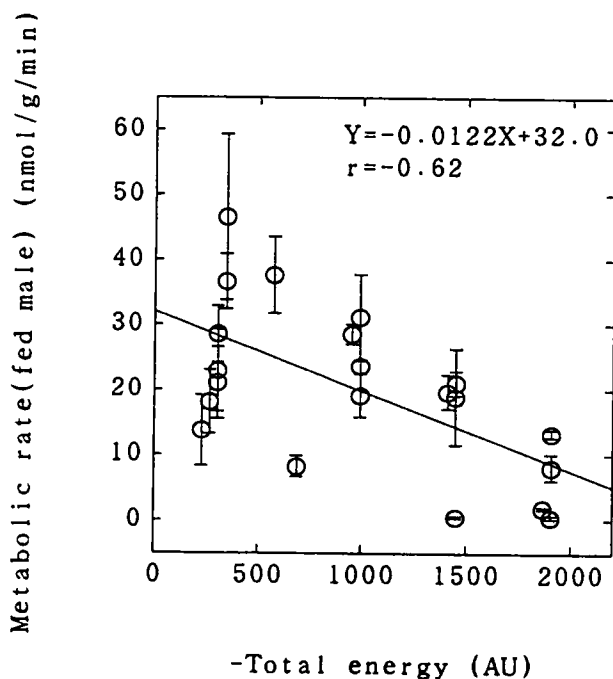


Fig. 6.1 The relation between metabolic rate and total energy of hydrocarbon compounds in fed male(n=21)

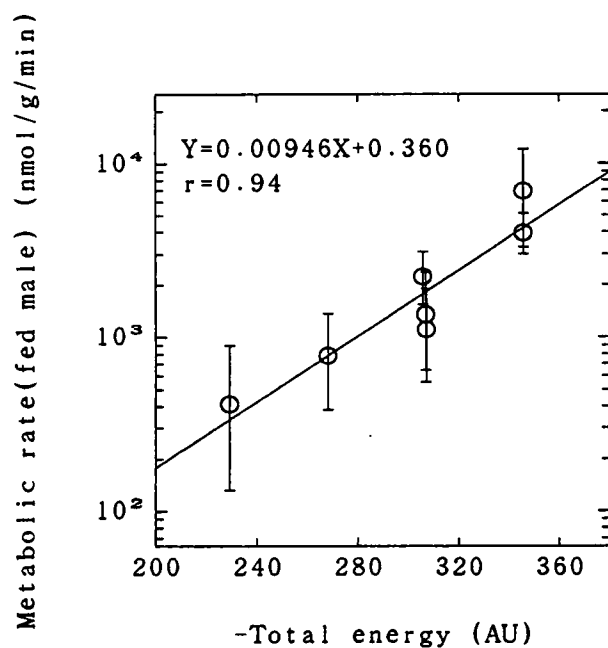


Fig 6.2 The relation between metabolic rate and total energy of aromatic compounds in fed male(n=7)

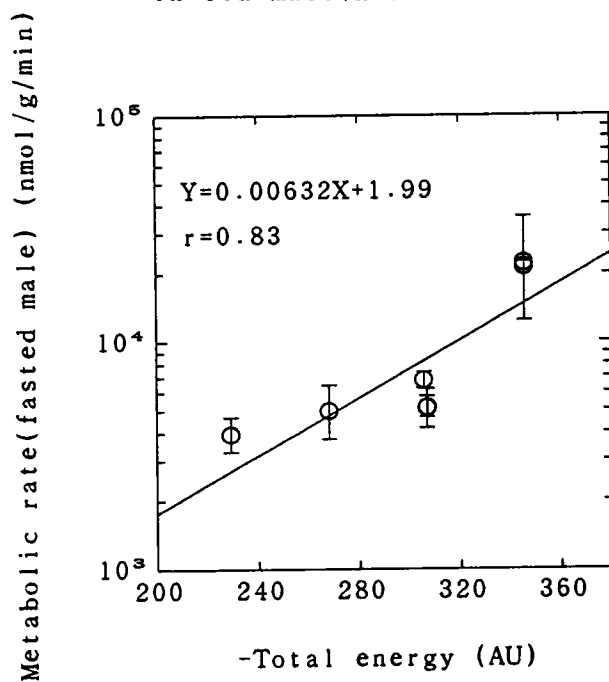


Fig. 6.3 The relation between metabolic rate and total energy of aromatic compounds in fasted male(n=7)

6.3 は、芳香族炭化水素に関し、全エネルギーと給食または断食における雄の代謝速度値との関係をそれぞれ示したものである。図からわかるように、両者とも、Fig. 6.1 に比べて、比較的よい相関関係が得られた。

このことは、第2章でも述べたように、全エネルギーが、反応のしやすさを比較するために、活性化エネルギーの間接的比較手法としてよく用いられていることから、芳香族炭化水素の代謝速度が活性化エネルギーに強く関与することを示唆している。また、雌雄ラットにおける代謝速度の比はともに、求核的 $Sr^{(N)}$ とラジカル的 $Sr^{(R)}$ との間に高い相関係数が得られた。この結果は、化合物の受容体に対する求核的あるいはラジカル的活性中心が存在することが窺える。なお、ほとんどの場合は、指数回帰分析やべき乗回帰分析によって得られた値は線形回帰分析と対数回帰分析より高い値が得られたが、大した差は見られなかった。

一方、13種の脂肪族塩素化炭化水素の場合、雌の給食と断食の代謝速度の比の場合を除いて、各生体毒性指標に対応するもっとも相関係数の高い反応性指数は、すべて全エネルギー、それに次いで LUMO の値である。Fig. 6.4 には、その一例として全エネルギーと給食における雄の代謝速度値との関係を示している。この図も同様に、Fig. 1.1 に比べて、相関のよりよい結果が得られた。この結果は、脂肪族塩素化炭化水素の代謝速度値がこれら化合物の活性化エネルギーと電子受容性に強く関与していることを示唆していると思われる。しかし、上述した芳香族炭化水素の場合と逆に、線形回帰分析と対数回帰分析によって得られた相関係数の方が、指数回帰分析とべき乗回帰分析より高い。

以上の各図表からもわかるように、芳香族炭化水素と脂肪族塩素化炭化水素の別に代謝速度値と反応性指数との相関関係は、21種すべての炭化水素類のそれと比較して、よりよい結果が得られた。これは、芳香族炭化水素と脂肪族塩素化炭化水素の構造の差異によると考えられる。

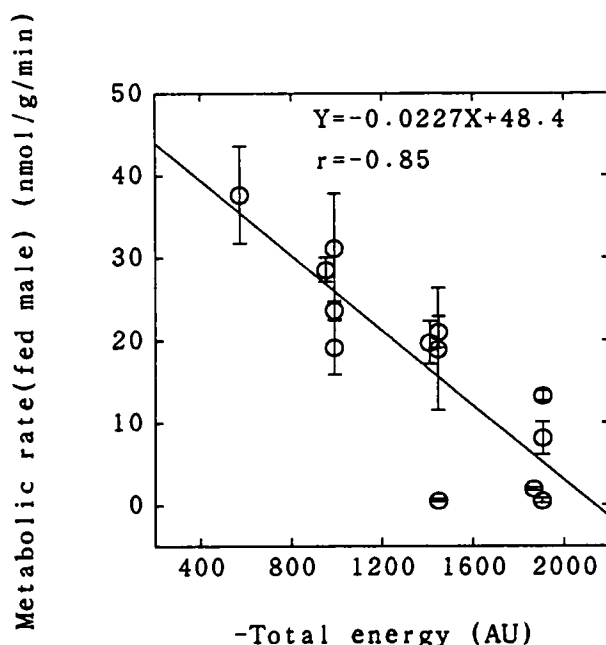


Fig. 6.4 The relation between metabolic rate and total energy of aliphatic chlorinated compounds in fed male(n=13)

6.5.2 アルデヒド化合物

15 種のアルデヒド化合物のうち、脂肪族飽和アルデヒド 9 種、脂肪族不飽和アルデヒド 5 種と複素環式アルデヒド 1 種がある。これらの化合物についての反応性指数の値を Table 6.7 に示す。Table 6.8 は、これらの反応性指数と、15 種のアルデヒド化合物、9 種の脂肪族飽和アルデヒドおよび 5 種の不飽和アルデヒド別に、ラットに対する生体毒性指標（24 時間致死量 LD_{50} ）との相関係数を示したものである。表中に*印がつけられた数値は $\alpha = 0.05$ の場合、相関係数が有意であることを示す。

15 種すべてのアルデヒド化合物と致死量 LD_{50} との相関係数をもっとも高い反応性指数は指数回帰分析とべき乗回帰分析における LUM0 である。9 種の脂肪族飽和アルデヒドの場合は同じく指数回帰分析とべき乗回帰分析における HOM0

Table 6.7 Reactivity Index of Aldehyde Compounds by Ab initio Method(HP/3-21G, OPT)

Index	HOMO	LUMO	T. E.	fr ^(E)	fr ⁽ⁿ⁾	fr ^(R)	Sr ^(E)	Sr ^(H)	Sr ^(F)
22	-0.35438	0.28198	112.35	1.51352	1.34841	1.34549	4.27090	4.78193	4.22331
23	-0.33666	0.29112	150.95	1.43620	1.32100	1.28121	4.26603	4.53767	4.06726
24	-0.35903	0.26337	604.94	1.01871	1.29682	1.08244	2.83740	4.92395	3.59466
25	-0.33261	0.29251	189.53	1.37004	1.32493	1.24705	4.11960	4.52952	3.98093
26	-0.33025	0.29307	228.10	1.32818	1.32496	1.22593	4.02174	4.52097	3.92793
27	-0.32779	0.29340	228.10	1.32442	1.11608	1.22095	4.03984	3.80395	3.92456
28	-0.32900	0.29335	266.69	1.29352	1.32500	1.20853	3.93167	4.51679	3.88082
29	-0.32767	0.29354	343.84	1.24105	1.32487	1.38236	3.78750	4.51342	3.80770
30	-0.32332	0.29385	266.68	1.28163	1.11184	1.19725	3.96397	3.78370	3.87544
31	-0.39815	0.09605	189.69	0.43056	0.52676	0.62864	1.08140	8.61707	4.84445
32	-0.31624	0.23294	226.89	0.73867	0.73009	0.73436	2.33579	3.13424	2.73493
33	-0.30199	0.24446	381.16	0.67628	0.78220	0.72924	2.23941	3.19971	2.71956
34	-0.31236	0.23179	226.89	0.64688	0.76452	0.69822	2.07094	3.29883	2.66069
35	-0.30081	0.24036	304.04	0.67422	0.75667	0.71545	2.24135	3.14807	2.69471
36	-0.29335	0.23827	336.84	0.84448	0.85876	0.50392	2.87875	3.60415	1.93438

Table 6.8 The Linear, Logarithmic, Exponential and Exponent Correlation
Coefficients between Reactional Index(Table 6.7) and Toxicological
Index(Table 6.2) of Aldehyde Compounds

LD ₅₀	HOMO	LUMO	T. E.	fr ^(E)	fr ^(N)	fr ^(R)	Sr ^(E)	Sr ^(N)	Sr ^(R)
Linear									
(n=15)	-0.28	0.50	-0.04	0.39	0.29	0.43	0.46	-0.25	0.54
(n=9)	<u>-0.79*</u>	<u>0.68*</u>	-0.21	0.05	-0.37	-0.04	0.29	-0.59	0.42
(n=5)	-0.56	0.48	<u>0.81</u>	0.33	-0.14	0.43	0.44	-0.43	-0.42
Logarithmic									
(n=15)	-0.26	0.45	0.09	0.40	0.30	0.45	0.44	-0.20	0.55
(n=9)	<u>-0.79*</u>	<u>0.68*</u>	0.03	0.11	-0.37	-0.01	0.33	-0.58	0.43
(n=5)	-0.57	0.46	<u>0.83</u>	0.36	-0.13	0.43	0.44	-0.43	-0.41
Exponential									
(n=15)	-0.33	<u>0.70*</u>	-0.13	0.56	0.42	<u>0.61*</u>	<u>0.62*</u>	-0.38	<u>0.64*</u>
(n=9)	<u>-0.90*</u>	<u>0.92*</u>	-0.53	0.38	-0.31	0.28	<u>0.63</u>	<u>-0.65</u>	0.45
(n=5)	<u>-0.76</u>	<u>0.70</u>	<u>0.90*</u>	0.54	-0.30	0.57	0.58	-0.58	-0.58
Exponent									
(n=15)	-0.30	<u>0.65*</u>	-0.05	0.58	0.42	<u>0.63*</u>	<u>0.63*</u>	-0.30	<u>0.64*</u>
(n=9)	<u>-0.90*</u>	<u>0.92*</u>	-0.29	0.45	-0.32	0.32	<u>0.66</u>	<u>-0.63</u>	0.43
(n=5)	<u>-0.77</u>	<u>0.68</u>	<u>0.93*</u>	0.56	-0.29	0.53	0.57	-0.58	-0.58

と LUMO である。5 種の脂肪族不飽和アルデヒドの場合、データ数は少ないが、HOMO と LUMO のみならず、全エネルギーとの間にも高い相関係数が得られた。Fig. 6.5 には 15 種のアルデヒド類に関して LUMO と LD₅₀ 値との関係を示しているが、相関係数が低い。Fig. 6.6 と Fig. 6.7 は、9 種の脂肪族飽和アルデヒド類について、それぞれ HOMO および LUMO と LD₅₀ 値との関係を示したものである。また、Fig. 6.8 には 5 種の脂肪族不飽和アルデヒド類に関して、全エネルギーと LD₅₀ 値との関係を示している。脂肪族飽和アルデヒドと脂肪族不飽和アルデヒドの場合、生体毒性指標との相関がもつとも高い反応性指数がそれぞれ違うので、生体反応に差異が窺える。

また、脂肪族飽和アルデヒドと脂肪族不飽和アルデヒドそれぞれに、生体毒性指標が HOMO および LUMO の値との相関係数が高いことから、受容体の生体活性が電子供与性と電子親和性の両方の性質に関与することを示唆したものと考えら

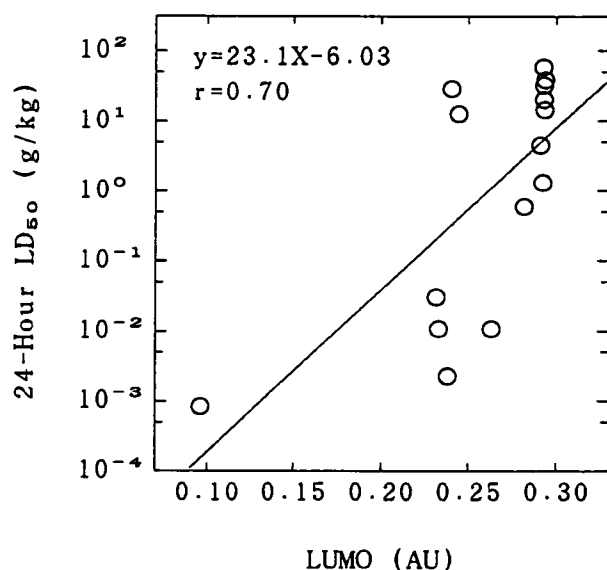


Fig. 6.5 The relation between 24-hour LD₅₀ and LUMO of aldehyde compounds in rats (n=15)

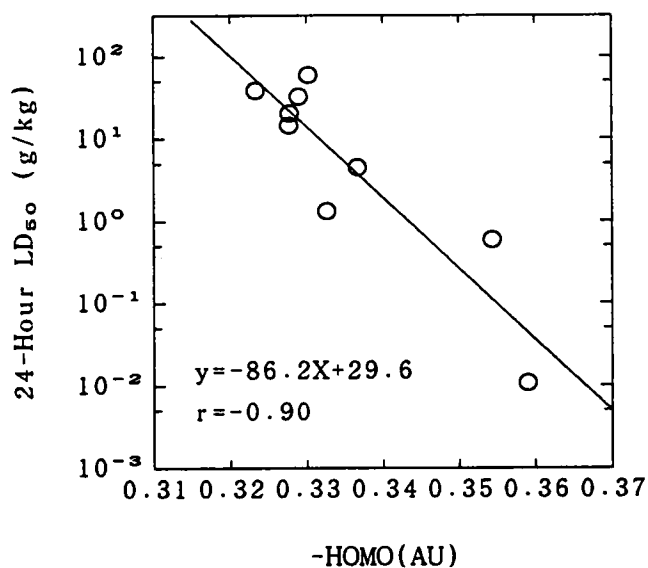


Fig. 6.6 The relation between 24-hour LD₅₀ and HOMO of saturated aldehydes in rates(n=9)

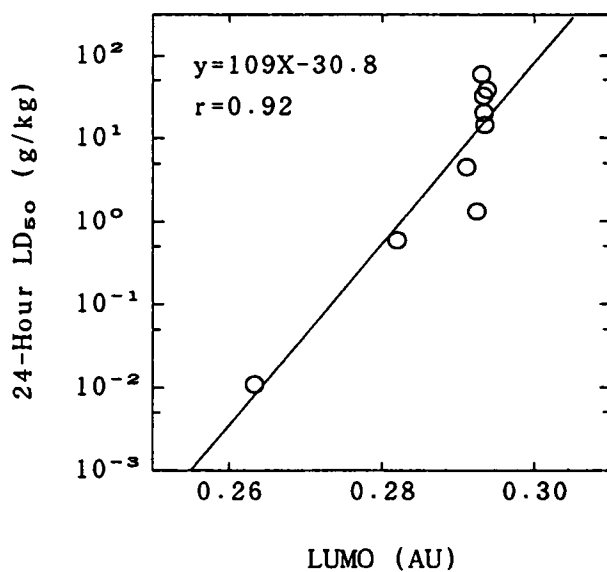


Fig. 6.7 The relation between 24-hour LD₅₀ and LUMO of saturated aldehydes in rates(n=9)

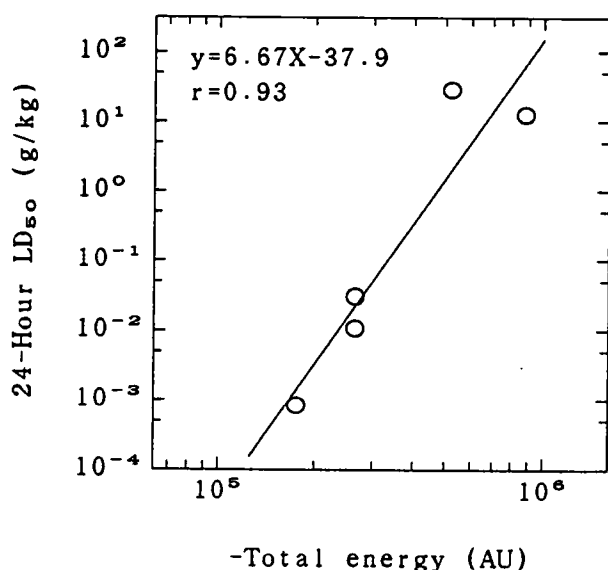


Fig. 6.8 The relation between 24-hour LD₅₀ and total energy of unsaturated aldehydes in rates (n=5)

れる。また、生体毒性指標と HOMO および LUMO との相関係数がともに、飽和アルデヒドのほうが不飽和アルデヒドの場合より高いことは、飽和アルデヒドの生体毒性指標と HOMO および LUMO の間により深い関係をもつと考えられる。さらに、脂肪族不飽和アルデヒドの場合、全エネルギーとの間に相関係数が高いことから、生体活性と活性化エネルギーとの間にも関連があることが窺える。

以上の結果をまとめたものは、Table 6.9 に示す。この表からわかるように、各生体毒性指標との相関が高い反応性指数は、LUMO、全エネルギー、これに次いで HOMO、superdelocalizability $Sr^{(N)}$ 、 $Sr^{(R)}$ である。

Table 6.9 Summary of Correlation Coefficients^a between Reactivity Index
and Toxicological Index

Index	HOMO	LUMO	T. E.	fr ^(E)	fr ^(N)	fr ^(R)	Sr ^(E)	Sr ^(N)	Sr ^(R)
Aromatic(n=7)									
A			●			Δ		Δ	
B			⊙						
C	○		○			○		⊙	⊙
D			⊙					Δ	
E						Δ		⊙	○
F			●						
Chlorinated(n=13)									
A		⊙	⊙				Δ		
B		⊙	⊙	Δ					
C			○						
D		Δ	Δ						
E		Δ	Δ						
F									
Aldehyde									
saturated(n=9)	●	●				Δ		Δ	Δ
unsaturated(n=5)	○*	○	●				Δ	Δ	

^a ●: r>0.9, ⊙: 0.8<r<0.9, ○: 0.7<r<0.8, Δ: 0.6<r<0.7, no-mark: r<0.6

6. 6 結論

本章では、大気汚染物質の炭化水素類について、分子の構造特性が動物実験で用いられた 2 種類の生体毒性指標とどのように対応しているかを検討した。21 種の炭化水素類に関して、動物実験によって得られている代謝速度値と、分子の構造特性 (HOMO, LUMO, 全エネルギー, フロンティア電子密度(fr), superdelocalizability (Sr)) との関連を調べ、芳香族炭化水素類と脂肪族塩素化炭化水素類とに分類すれば、両者とも全エネルギーとの間に高い相関を示した。また、15 種のアルデヒド溶剤について、24 時間半数致死量 LD_{50} と構造特性との関係を比較し、脂肪族飽和アルデヒドと脂肪族不飽和アルデヒドとに分類すれば、前者は HOMO, LUMO, 後者は HOMO, LUMO, 全エネルギーとの間に高い相関をもつことが明らかになった。このことは、構造の類似した炭化水素に対して、その受容体が同一である可能性が高いことを示唆したものと考えられる。 $fr^{(R)}$, $Sr^{(N)}$, $Sr^{(R)}$ については相関係数にばらつきが見られた。そのほか、 $fr^{(E)}$, $fr^{(N)}$ と $Sr^{(E)}$ と生体毒性指標との相関が認められなかった。

なお、今回の研究結果では、比較・検討の実験データが少ないため、十分な成果が得られなかった。しかし、今回の検討結果からわかるように、分子の構造特性と生体毒性指標との間に深い関係があると考えられるので、今後動物実験の毒性データの蓄積を待つて、より精度の高いモデル化を検討していく必要があると思われる。解析方法についても回帰分析のみを用いたが、ほかの解析方法が適用できるかどうかを検討する余地はある。

参考文献

- 1) 山本剛夫, 高木興一編: 環境衛生工学, 6~10, 朝倉書店(1988).
- 2) 磯野謙治編: 大気汚染物質の動態, 東京大学出版会(1979).
- 3) Committee on Medical and Biologic Effects of Environmental Pollutants National Research Council: Medical and Biologic Effects of Environmental Pollutants, VII Vapor-Phase Organic Pollutants, 1976,
池田正之訳: 環境汚染物質の生体への影響, VII, 気相有機汚染物質(木村正己, 和田 攻監訳), 東京化学同人(1978).
- 4) 長田親義: 量子生物学入門, 137~148, 学会出版センター(1982).
- 5) C. Hansch and T. Fujita: ρ - π - σ Analysis. A Method for the Correlation of Biological Activity and Chemical Structure, J. Am. Chem. Soc., 86, 1616~1626(1964).
- 6) K. S. Rogers and A. Cammarata: Superdelocalizability and Charge Density. A Correlation with Partition Coefficients, J. Med. Chem., 12, 692~693(1969).
- 7) S. H. Snyder and C. R. Merrill: A Relationship between the Hallucinogenic Activity of Drugs and Their Electronic Configuration, Proc. Natl. Acad. Sci., 54, 258~266(1956).
- 8) T. Boulanger, D. P. Vercauteren, F. Durant and J. -M. Andre: 3- and 5-isoxazolol zwitterions: An ab initio Molecular Orbital Study Relation to GABA Agonism and Antagonism, J. theor. Biol., 127, 479~489 (1987).
- 9) K. Fukui, C. Nagata and A. Imamura: Electronic Structure and Nico-

- tineline Stimulant Activity in Chroline Phenyl Ethers, *Science*, 132, 87~89(1960).
- 10) L. L. Shipman and R. E. Christoffersen: Ab initio Calculations on large Molecules Using Molecular Fragments Lincomycin Model Studies, *J. Med. Chem.*, 17, 583~590(1974).
 - 11) S. F. Abdalnur, R. L. Flurry and J. M. Bopp: Studies of the Thyrotropin Releasing Hormone I. CNDO/2 Studies of the Conformations of the Residues. *J. Theoret. Biol.*, 59, 189~203(1976).
 - 12) G. Loew, H. Motulsky, J. Trudell, E. Cohen and L. Hjelmeland: Quantum Chemical Studies of the Metabolism of the Inhalation Anesthetics Methoxyflurane, Enflurane, and Isoflurane. *Mol. Pharmacol.*, 10, 406~418(1974).
 - 13) C. Nagata, E. Takeda and M. Aida: Why O-Alkylguanine is Specifically Promutagenic Ab initio Molecular Orbital Consideration. *Mutation Research Letters*, 105, 1~8(1982).
 - 14) 今村 詮, 谷 誠治, 藤 博幸: 発ガン, イオン透過, 進化等への分子軌道法によるアプローチ, *生物物理*, 29, S186(1989).
 - 15) 林 裕造, 大沢仲昭編: 毒性試験講座 1, 安全性評価の基礎と実際, 229~240, 地人書館(1990).
 - 16) 三角順一: 有機溶剤の神経毒性と構造特性について, *日本衛生学会誌*, 41, 90~91(1986).
 - 17) 池田正之: 有機溶剤および関連物質(山根靖弘, 高島英伍, 内山 充編: 環境汚染物質と毒物, 有機物質編), 41~52, 南江堂(1980).
 - 18) C. D. Klassen and G. L. Plaa: Relative Effects of Various Chlори-

- nated Hydrocarbons on Liver and Kidney Function in Mice, Toxicol. Appl. Pharmacol., 9, 139~151(1967).
- 19) C. D. Klassen and G. L. Plaa: Relative Effects of Various Chlorinated Hydrocarbons on Liver and Kidney Function in Dogs. Toxicol. Appl. Pharmacol., 10, 119~131(1967).
- 20) P. J. Gehring: Hepatotoxic Potency of Various Chlorinated Hydrocarbon Vapours Relative to Their Narcotic and Lethal Potencies in Mice. Toxicol. Appl. Pharmacol., 13, 287~298(1968).
- 21) 松下秀鶴: キシレン, トルエン, ベンゼン, 環境保健レポート, 43, 71~104(1977).
- 22) 近藤雅臣, 滝沢行雄: 脂肪族塩素化炭化水素, 環境保健レポート, 43, 39~70(1977).
- 23) T. NAKAJIMA and A. SATO: Enhanced Activity of Liver Drug-Metabolizing Enzymes for Aromatic and Chlorinated Hydrocarbons Following Food Deprivation. Toxicol. Appl. Pharmacol., 50, 549~556(1979).
- 24) 多田 治: アルデヒド類, 環境保健レポート, 43, 25~38(1977).

第7章 総括

大気中の炭化水素類は、生体に直接影響を及ぼすと同時に、また、光化学反応により、二次汚染物質ともなりうる。これらに関して、光化学反応では、スモッグチャンバーによって汚染物質の組成による光化学オキシダントの生成機構、光化学反応性の評価などが、さらに、生体反応では動物実験による汚染物質の毒性評価、植物や金属、木材などの材質に及ぼす影響評価などがある。しかし、分子の構造特性という観点から炭化水素類の大気汚染物質としての評価を検討したものは比較的少ない。

本論文は、主として、炭化水素類について、大気汚染物質としての観点から、光化学の反応性やにおいを含む生体影響についての評価を、分子の構造特性との関連から検討しようとしたものである。分子の特性には、炭素原子の数、酸素原子の数、一重、二重結合の数、といった、一般にトポロジカルと呼ばれる特性、分子の形状や大きさに関する性質、慣性モーメントといった幾何学的な特性、および軌道エネルギー、電荷、全エネルギーといった物理化学的な特性に分類することができる。これらの諸特性の値と、反応性や影響評価に関して得られている種々のデータとの関連を本研究では取り扱っている。本論文は、序論、第2章、2編4章、総括の7章から構成されている。論文の第1編（第3、4章）は大気汚染物質の炭化水素類について、光化学反応性指標である素反応速度定数の推定と光化学反応性の評価方法を論じたものである。第2編（第5、6章）は大気汚染物質の生体反応のうち、におい物質の質と有機溶剤などの生体毒性について分子の諸特性との関連について論じたものである。以下は本研究で得られた主要な成果を述べる。

第2章では、本論文で用いた分子構造の諸特性およびその計算方法（分子軌道

法とパターン認識手法)を述べた。また、分子軌道法で用いた GAUSSIAN 82 について検討し、その結果、基底関数系として ST0-3G と 3-21G とを用いることにした。

第3章では、炭化水素類のうち、19種の脂肪族炭化水素、14種の脂肪族不飽和炭化水素および9種の芳香族炭化水素について、最高被占軌道エネルギー (HOMO: highest occupied molecular orbital) と最低空軌道エネルギー (LUMO: lowest unoccupied molecular orbital) を計算し、HOMO および LUMO-HOMO の値と、ラジカル OH に対する反応速度定数との間により相関が得られることを明らかにした。また、8種類のアルケン類炭化水素についても同様に、ラジカル NO₃、O₃、O に対する反応速度定数との間により対応関係が得られることを示した。これらの関係に基づいて、PCBs (polychlorobiphenyls) の反応速度定数を予測したところ、良好な結果が得られた。

第4章では、純炭化水素と炭化水素の混合物についての光化学反応性の評価方法について検討を行った。スモッグチャンバーを用いた各種の光照射実験によって、純炭化水素、自動車排気ガス中の炭化水素類、ガソリンおよびナフサの蒸発混合物らについて、反応性指標、たとえば、NO 減少速度 (NO_{DR} ppb/min), NO₂ 濃度最高濃度到達時間 (t_{NO2max} min), O₃ 最高濃度 (O_{3max} ppm), O₃ 生成速度 (O_{3FR} ppb/min), O₃ 生成量 (O_{3dosage} ppm*min) などが得られている。これらの指標の値と、本論文で提案した HOMO, LUMO を用いた新しい評価式による値との相関が、従来用いられていた評価式によるものよりも、高いことを示した。

第5章では、エーテル臭、樟脳臭、ジャ香、花香およびハッカ香に対するものの類似度が 0~8 の数値で示されている、Amoore のデータのうち、97 の物質を用いて、パターン認識の手法を用いることのできる計算機プログラム ADAPT (Automated Data Analysis using Pattern-recognition Techniques)により、分

子の 64 の特性に関する数値を計算し、類似度を目的変数とする重回帰分析を行った。各においごとに5つの説明変数からなる、もつとも相関係数の高い重回帰式を導出した。エーテル臭の場合が、相関係数をもつとも高く、0.844 であった。これらの解析には用いられていない物質で、Amoore により、エーテル臭をもつとされている 27 物質、ジャ香をもつとされている 44 の物質と、花香をもつとされている 44 の物質について、重回帰式を用いて、それぞれ類似度を計算した。エーテル臭をもつとされている物質については、27 物質中 26 物質が、エーテル臭の類似度をもつとも大きい値を示した。ジャ香をもつとされている物質についても、44 物質中 33 物質が、ジャ香の類似度をもつとも高い値を示した。さらに、花香をもつとされている物質についても、44 物質中 37 物質が、花香の類似度をもつとも高い値を示した。

第6章では、分子の構造特性が炭化水素類の毒性指標にどのように対応しているかを検討した。21 種の炭化水素類については、動物実験によって得られている代謝速度値と、分子の構造特性 (HOMO, LUMO, 全エネルギー, フロンティア電子密度(fr), superdelocalizability (Sr)) との関連を調べ、芳香族炭化水素類と脂肪族塩素化炭化水素類とに分類すれば、両者とも全エネルギーとの間に高い相関を示した。また、15 種のアルデヒド溶剤については、24 時間半数致死量 LD₅₀ と構造特性との関係を比較し、脂肪族飽和アルデヒドと脂肪族不飽和アルデヒドとに分類すれば、前者は HOMO, LUMO, 後者は HOMO, LUMO, 全エネルギーとの間に高い相関をもつことが明らかになった。

以上は本研究で得られた主な結論であるが、今後の課題として以下の内容が挙げられる。

(1) 第3章では大気汚染物質の炭化水素類の素反応速度定数の簡便な推定方法

を検討したが、用いられた光化学反応速度定数の文献値はすべて常温・常圧で行われたものである。地表面付近の対流圏では問題が少ないが、成層圏では温度や圧力が対流圏に比べてたいへん異なっているから、提案した推定方法がそのまま適用できるかどうかは検討する必要がある。また、第4章で提案した新しい光化学反応性の評価式は、スモッグチャンバーによって得られた各反応性指標との間に高い相関関係が得られたが、光化学反応のメカニズムまたはモデル化とどのように関連づけるか今後の重要な課題であろう。

(2) 悪臭の原因物質でもある、刺激臭・腐敗臭をもつとされている物質は、Amoore の類似度データの値が非常に小さいので、今回の研究対象に含まれていない。しかし、これらの物質は第5章で述べた分子の性質とどのような関係があるかを検討することによって、悪臭物質の構造や生体反応のメカニズムの解明に非常に重要である。また、今回は7種の基本臭を仮定した上で検討を行ったが、実際に基本臭があるかどうか、あつたらいくつあるかなどの問題点がある。

(3) 大気汚染物質の生体反応の毒性評価では、動物の種類、実験条件など多くの因子が関与している。現実には同一条件下での比較実験データが非常に少ないため、今後実験データの蓄積を待つてよりよいモデルの精密化を図ることが重要である。

なお、本研究の数値計算には、一部、京都大学大型計算機センターの FACOM, M-382, M-780/30 を使用した。

謝辞

京都大学工学部衛生工学科環境衛生学講座へ留学以来 6 年，“もっとも基礎的かつ不変的な分子の法則に基づく，未来環境および生体现象の予測”という，衛生工学の基礎となるテーマに私を導かれ，終始変わらずご指導下さいました同講座前教授山本剛夫博士，教授高木興一博士に心より感謝いたします。

本論文の作成に当たっては，常に励ます御言葉を下さいました京都大学原子エネルギー研究所教授高橋幹二博士に深謝いたします。

同講座助手の西田薫博士，平松幸三博士にも有益な助言を頂きました。ありがとうございました。

においの研究においては，ADAPT を提供して下さいました京都大学農学部教授藤田稔夫博士，まはその使用にご助言頂いた京都大学農学部技官赤松美紀様に深謝の意を表する。

本論文が完成に際して，当時大学院生の松井利仁博士をはじめ，環境衛生学講座の皆様にも感謝しております。

最後に，精神的な支柱になって下さった妻の鄭翔と息子の羅希にも感謝の意を表したい。

付 録

Appendix 記述子の値 (第5章 85 頁)

*****List of Descriptor Values*****

LAN	1	LABEL: FRAG			FLAG:			1		
	11	11	8	11	9	11	8	4	9	6
	10	6	10	8	8	6	8	14	11	8
	11	5	9	5	11	7	4	11	13	6
	7	7	8	16	6	9	14	11	8	4
	4	4	5	9	10	13	9	21	19	13
	6	12	11	10	13	8	8	6	15	11
	15	10	10	14	11	14	11	9	9	9
	9	5	3	10	9	8	9	9	9	9
	10	9	17	11	8	11	11	4	4	11
	10	15	6	11	5	21	11			

LAN	2	LABEL: FRAG			FLAG:			2		
	10	10	4	10	8	10	8	3	8	2
	10	5	8	7	7	6	7	13	9	7
	10	4	7	1	10	6	1	10	12	6
	6	6	8	15	5	7	14	10	6	2
	2	2	4	4	9	11	7	14	12	12
	4	10	10	3	11	2	8	6	14	10
	12	9	10	12	10	12	8	7	7	7
	7	4	1	10	6	8	7	7	7	8
	8	8	15	10	6	10	8	3	3	10
	7	14	2	10	2	12	8			

LAN	3	LABEL: FRAG			FLAG:			3		
	0	1	1	1	1	1	0	1	1	0
	0	1	2	1	1	0	0	1	2	1
	1	1	2	0	1	0	0	1	1	0
	1	1	0	1	1	2	0	1	0	0
	0	0	1	4	1	2	2	5	5	1
	2	2	1	0	2	0	0	0	1	1
	3	0	0	2	1	2	2	2	2	2
	2	1	0	0	2	0	2	2	2	1
	2	1	2	1	2	1	3	1	1	1
	3	1	0	1	0	6	3			

LAN	4	LABEL: FRAG			FLAG: 11					
	12	12	7	12	9	11	7	3	9	5
	12	5	10	8	8	6	8	15	11	8
	12	4	8	4	11	7	3	12	13	6
	7	7	8	16	6	9	15	10	8	3
	3	3	4	8	10	13	8	21	19	14
	5	12	10	9	13	7	7	5	15	11
	15	11	10	13	11	14	11	8	8	8
	8	5	2	11	9	7	8	8	8	9
	10	9	18	11	7	11	12	3	3	11
	10	16	5	11	4	21	11			

LAN	5	LABEL: FRAG			FLAG: 12					
	12	11	7	12	8	11	7	2	2	5
	12	5	3	2	1	0	1	2	4	2
	12	4	7	4	8	1	3	4	12	6
	7	6	8	15	5	8	3	10	2	3
	2	2	4	6	4	6	7	12	11	2
	4	6	8	9	12	7	7	5	12	10
	13	0	9	10	10	13	4	7	7	7
	7	4	2	0	2	7	7	7	7	3
	3	3	5	5	7	9	5	3	3	9
	3	14	5	5	3	12	4			

LAN	6	LABEL: FRAG			FLAG: 13					
	0	1	0	0	1	0	0	1	1	0
	0	0	1	0	1	0	0	1	1	0
	0	0	1	0	3	0	0	2	1	0
	0	1	0	1	1	1	0	0	0	0
	1	1	0	2	0	1	1	3	2	0
	1	0	2	0	1	0	0	0	3	1
	2	0	1	3	1	1	1	1	1	1
	1	1	0	0	1	0	1	1	1	0
	1	0	1	0	0	2	1	0	0	2
	1	2	0	0	1	3	1			

LAN	7	LABEL: FRAG			FLAG: 15					
	0	0	0	0	0	0	0	0	6	0
	0	0	6	6	6	6	6	12	6	6
	0	0	0	0	0	6	0	6	0	0

0	0	0	0	0	0	12	0	6	0
0	0	0	0	6	6	0	6	6	12
0	6	0	0	0	0	0	0	0	0
0	11	0	0	0	0	6	0	0	0
0	0	0	11	6	0	0	0	0	6
6	6	12	6	0	0	6	0	0	0
6	0	0	6	0	6	6			

LAN	8	LABEL: FRAG			FLAG:		16			
173	152	177	154	126	156	114	58	120	168	
136	88	136	108	106	78	103	182	150	108	
154	74	130	154	150	113	119	144	182	84	
100	98	112	224	84	128	182	158	147	99	
97	97	74	154	136	178	130	294	268	170	
88	166	154	285	184	237	114	86	206	154	
212	129	138	196	154	198	151	130	130	130	
130	70	85	128	123	114	130	130	130	122	
136	122	226	150	118	152	150	60	60	152	
138	206	346	150	131	297	152				

LAN	9	LABEL: FRAG			FLAG:		15			
0	0	0	0	0	0	0	0	6	0	
0	0	6	6	6	6	6	12	6	6	
0	0	0	0	0	6	0	6	0	0	
0	0	0	0	0	0	12	0	6	0	
0	0	0	0	6	6	0	6	6	12	
0	6	0	0	0	0	0	0	0	0	
0	11	0	0	0	0	6	0	0	0	
0	0	0	11	6	0	0	0	0	6	
6	6	12	6	0	0	6	0	0	0	
6	0	0	6	0	6	6				

LAN	10	LABEL: FRAG			FLAG:		18			
7	7	0	8	8	6	0	0	6	0	
10	0	6	6	6	6	6	12	6	6	
7	0	0	0	6	6	0	10	12	6	
6	6	8	15	5	5	12	0	6	0	
0	0	0	0	6	6	0	6	6	12	
0	6	0	0	5	0	0	0	6	6	
6	10	6	0	6	6	6	0	0	0	

0	3	0	10	6	0	0	0	0	6
6	6	12	6	0	6	9	0	0	6
6	7	0	6	0	6	6			

LAN	11	LABEL: ALLP		FLAG:		1				
	187	187	36	188	80	113	36	10	75	21
	280	21	94	61	61	36	61	240	106	61
	187	15	45	15	113	48	10	194	168	36
	48	48	64	255	35	71	240	66	62	10
	10	10	15	45	90	141	45	411	335	216
	21	134	66	55	140	36	36	21	205	113
	203	161	93	105	113	179	110	45	45	45
	45	23	6	161	75	36	45	45	45	75
	90	75	318	106	36	113	188	10	10	113
	93	304	21	113	15	411	114			

LAN	12	LABEL: ALLP		FLAG:		2				
	1. 7000E+01	1. 7000E+01	4. 5000E+00	1. 7091E+01	8. 8889E+00	1. 0273E+01				
	4. 5000E+00	2. 5000E+00	8. 3333E+00	3. 5000E+00	2. 8000E+01	3. 5000E+00				
	9. 4000E+00	7. 6250E+00	7. 6250E+00	6. 0000E+00	7. 6250E+00	1. 7143E+01				
	9. 6364E+00	7. 6250E+00	1. 7000E+01	3. 0000E+00	5. 0000E+00	3. 0000E+00				
	1. 0273E+01	6. 8571E+00	2. 5000E+00	1. 7636E+01	1. 2923E+01	6. 0000E+00				
	6. 8571E+00	6. 8571E+00	8. 0000E+00	1. 5938E+01	5. 8333E+00	7. 8889E+00				
	1. 7143E+01	6. 0000E+00	7. 7500E+00	2. 5000E+00	2. 5000E+00	2. 5000E+00				
	3. 0000E+00	5. 0000E+00	9. 0000E+00	1. 0846E+01	5. 0000E+00	1. 9571E+01				
	1. 7632E+01	1. 6615E+01	3. 5000E+00	1. 1167E+01	6. 0000E+00	5. 5000E+00				
	1. 0769E+01	4. 5000E+00	4. 5000E+00	3. 5000E+00	1. 3667E+01	1. 0273E+01				
	1. 3533E+01	1. 6100E+01	9. 3000E+00	7. 5000E+00	1. 0273E+01	1. 2786E+01				
	1. 0000E+01	5. 0000E+00	5. 0000E+00	5. 0000E+00	5. 0000E+00	4. 6000E+00				
	2. 0000E+00	1. 6100E+01	8. 3333E+00	4. 5000E+00	5. 0000E+00	5. 0000E+00				
	5. 0000E+00	8. 3333E+00	9. 0000E+00	8. 3333E+00	1. 8706E+01	9. 6364E+00				
	4. 5000E+00	1. 0273E+01	1. 7091E+01	2. 5000E+00	2. 5000E+00	1. 0273E+01				
	9. 3000E+00	2. 0267E+01	3. 5000E+00	1. 0273E+01	3. 0000E+00	1. 9571E+01				
	1. 0364E+01									

LAN	13	LABEL: MOLC		FLAG:		1				
	4. 9830E+00	4. 6658E+00	3. 2500E+00	5. 0194E+00	4. 0607E+00	5. 1091E+00				
	3. 4165E+00	1. 3536E+00	3. 0142E+00	2. 6427E+00	4. 8990E+00	2. 5607E+00				
	3. 5789E+00	2. 9713E+00	2. 6076E+00	2. 0000E+00	2. 4494E+00	4. 6749E+00				
	3. 9713E+00	2. 9713E+00	4. 9830E+00	2. 0000E+00	3. 9749E+00	2. 0000E+00				

4. 1128E+00	2. 4107E+00	1. 7320E+00	3. 7987E+00	6. 0607E+00	3. 0000E+00
3. 3938E+00	3. 0607E+00	4. 0000E+00	7. 5607E+00	2. 5607E+00	3. 9318E+00
5. 0285E+00	5. 4142E+00	2. 8214E+00	1. 9142E+00	1. 4880E+00	1. 4880E+00
2. 4142E+00	3. 5689E+00	3. 6607E+00	4. 7213E+00	3. 5607E+00	7. 5607E+00
7. 0951E+00	4. 5285E+00	2. 4142E+00	4. 8594E+00	4. 4545E+00	4. 1934E+00
5. 9925E+00	3. 2500E+00	3. 2500E+00	2. 9142E+00	5. 8574E+00	4. 7633E+00
6. 3239E+00	3. 3109E+00	4. 3526E+00	5. 3081E+00	4. 7859E+00	6. 1471E+00
3. 9916E+00	3. 8081E+00	3. 6213E+00	3. 7701E+00	3. 6807E+00	1. 9814E+00
1. 4142E+00	3. 3109E+00	3. 0142E+00	3. 9142E+00	3. 9142E+00	3. 8081E+00
3. 8461E+00	3. 4713E+00	3. 4713E+00	3. 4713E+00	6. 1320E+00	4. 2213E+00
3. 2500E+00	4. 4694E+00	4. 1421E+00	1. 9142E+00	1. 7320E+00	4. 4545E+00
3. 4309E+00	6. 5244E+00	2. 6427E+00	4. 1814E+00	1. 8660E+00	7. 5607E+00
3. 9956E+00					

LAN 14 LABEL: MOLC FLAG: 2

4. 2941E+00	3. 9956E+00	3. 2500E+00	4. 2225E+00	3. 5973E+00	4. 6980E+00
3. 4165E+00	1. 3536E+00	2. 6958E+00	2. 6427E+00	3. 6742E+00	2. 5607E+00
3. 2754E+00	2. 6529E+00	2. 2892E+00	1. 6667E+00	2. 1309E+00	4. 0380E+00
3. 6529E+00	2. 6529E+00	4. 2941E+00	2. 0000E+00	3. 9749E+00	2. 0000E+00
3. 7599E+00	2. 0922E+00	1. 7320E+00	3. 1828E+00	5. 5851E+00	2. 5000E+00
2. 9244E+00	2. 6095E+00	3. 5000E+00	7. 0802E+00	2. 1192E+00	3. 4685E+00
4. 3916E+00	5. 4142E+00	2. 5178E+00	1. 9142E+00	1. 4880E+00	1. 4880E+00
2. 4142E+00	3. 5689E+00	3. 3422E+00	4. 4029E+00	3. 5607E+00	7. 3107E+00
6. 8322E+00	3. 8916E+00	2. 4142E+00	4. 5697E+00	4. 4545E+00	4. 1934E+00
5. 5878E+00	3. 2500E+00	3. 2500E+00	2. 9142E+00	5. 5289E+00	4. 3522E+00
5. 9294E+00	2. 7220E+00	3. 9137E+00	5. 3081E+00	4. 3914E+00	5. 7360E+00
3. 6870E+00	3. 8081E+00	3. 6213E+00	3. 7701E+00	3. 6807E+00	1. 6312E+00
1. 4142E+00	2. 7220E+00	2. 6958E+00	3. 9142E+00	3. 9142E+00	3. 8081E+00
3. 8461E+00	3. 1529E+00	3. 1529E+00	3. 1529E+00	5. 4951E+00	3. 9029E+00
3. 2500E+00	4. 1148E+00	3. 4610E+00	1. 9142E+00	1. 7320E+00	4. 0756E+00
3. 1263E+00	5. 7690E+00	2. 6427E+00	3. 8917E+00	1. 8660E+00	7. 3107E+00
3. 7059E+00					

LAN 15 LABEL: MOLC FLAG: 3

4. 4118E+00	3. 8462E+00	3. 2794E+00	3. 9735E+00	3. 4478E+00	4. 3789E+00
3. 4165E+00	1. 2041E+00	2. 5464E+00	3. 1135E+00	3. 6742E+00	2. 2843E+00
2. 6546E+00	2. 2046E+00	2. 1166E+00	1. 6667E+00	2. 0658E+00	3. 8886E+00
3. 1427E+00	2. 2620E+00	3. 9750E+00	1. 7236E+00	3. 4647E+00	2. 4077E+00
3. 6105E+00	2. 1942E+00	2. 0851E+00	3. 0334E+00	5. 4356E+00	2. 5000E+00
2. 6053E+00	2. 4600E+00	3. 5000E+00	6. 9308E+00	1. 9698E+00	2. 9971E+00

4. 3916E+00	4. 9916E+00	2. 7217E+00	2. 2025E+00	1. 7234E+00	1. 7234E+00
1. 9916E+00	2. 8546E+00	3. 0658E+00	3. 9546E+00	3. 0505E+00	6. 0608E+00
5. 2836E+00	3. 5927E+00	1. 9040E+00	3. 8450E+00	4. 0636E+00	4. 9384E+00
5. 1808E+00	3. 8616E+00	3. 2500E+00	2. 9142E+00	5. 3795E+00	4. 0330E+00
5. 2698E+00	2. 5968E+00	3. 9137E+00	4. 8598E+00	4. 2420E+00	5. 2646E+00
2. 8780E+00	3. 2979E+00	3. 1730E+00	3. 2599E+00	3. 2093E+00	1. 4818E+00
1. 7025E+00	2. 7220E+00	2. 1456E+00	3. 9142E+00	3. 4040E+00	3. 3367E+00
3. 3747E+00	2. 7921E+00	2. 7271E+00	2. 7620E+00	4. 9849E+00	3. 6265E+00
2. 6972E+00	3. 9653E+00	2. 7112E+00	1. 5233E+00	1. 4129E+00	3. 9261E+00
2. 4241E+00	5. 3781E+00	4. 9156E+00	3. 6153E+00	2. 1876E+00	5. 6601E+00
2. 8087E+00					

LAN	16	LABEL: MOLC	FLAG:	4		
5. 6536E+00	4. 9167E+00	4. 6358E+00	4. 9297E+00	2. 8064E+00	4. 3934E+00	
4. 1586E+00	9. 0825E-01	1. 9222E+00	3. 2786E+00	4. 8783E+00	2. 1660E+00	
1. 8910E+00	1. 5172E+00	1. 5285E+00	1. 1547E+00	1. 4778E+00	3. 0612E+00	
2. 2659E+00	1. 6437E+00	5. 1262E+00	2. 1708E+00	1. 9276E+00	4. 3478E+00	
3. 2934E+00	1. 7724E+00	2. 5102E+00	2. 6752E+00	4. 2206E+00	2. 1213E+00	
2. 2918E+00	2. 0993E+00	2. 8284E+00	5. 2813E+00	1. 7458E+00	2. 5159E+00	
3. 4712E+00	3. 0266E+00	2. 3901E+00	1. 2039E+00	8. 0257E-01	8. 0257E-01	
7. 8147E-01	1. 4110E+00	2. 9250E+00	3. 4700E+00	3. 3409E+00	5. 9627E+00	
5. 1579E+00	2. 7282E+00	9. 2459E-01	2. 7562E+00	3. 0532E+00	6. 7745E+00	
3. 8534E+00	6. 1536E+00	4. 5000E+00	1. 7071E+00	5. 3537E+00	3. 9384E+00	
4. 7669E+00	2. 1036E+00	3. 8031E+00	3. 9306E+00	4. 2035E+00	4. 9740E+00	
2. 0788E+00	2. 3160E+00	2. 7069E+00	2. 5226E+00	2. 5586E+00	1. 5715E+00	
1. 0248E+00	2. 2258E+00	1. 5622E+00	2. 4142E+00	2. 0471E+00	2. 2087E+00	
2. 0479E+00	1. 7461E+00	2. 0561E+00	1. 9592E+00	3. 7375E+00	2. 9934E+00	
3. 1180E+00	3. 7822E+00	2. 2305E+00	7. 2361E-01	1. 0937E+00	3. 7497E+00	
1. 8223E+00	5. 3422E+00	7. 1917E+00	3. 2170E+00	1. 7672E+00	5. 6098E+00	
2. 0491E+00						

LAN	17	LABEL: MOLC	FLAG:	5		
5. 4084E+00	4. 4828E+00	2. 2096E+00	3. 5359E+00	1. 9112E+00	2. 9872E+00	
1. 0206E+00	0. 0	1. 1803E+00	1. 9324E+00	4. 0000E+00	8. 6522E-01	
1. 2519E+00	9. 7891E-01	9. 3565E-01	6. 6667E-01	9. 0289E-01	2. 0719E+00	
1. 2849E+00	1. 0254E+00	4. 7479E+00	0. 0	1. 0496E+00	0. 0	
2. 2771E+00	1. 0084E+00	0. 0	1. 8686E+00	2. 9112E+00	1. 5000E+00	
1. 5747E+00	1. 4112E+00	2. 0000E+00	3. 6612E+00	1. 1612E+00	1. 6348E+00	
2. 3880E+00	1. 7845E+00	1. 3541E+00	7. 2464E-01	4. 8309E-01	4. 8309E-01	
4. 0825E-01	6. 7886E-01	1. 4802E+00	1. 8679E+00	7. 0844E-01	3. 3366E+00	

2. 8114E+00	1. 7221E+00	3. 4760E-01	1. 7828E+00	1. 5310E+00	4. 7162E+00
2. 5982E+00	3. 2609E+00	2. 2500E+00	9. 5711E-01	3. 8790E+00	2. 7118E+00
3. 1164E+00	1. 4375E+00	2. 7128E+00	2. 0020E+00	2. 7384E+00	3. 2787E+00
1. 3661E+00	1. 2680E+00	1. 2715E+00	1. 0005E+00	1. 2907E+00	6. 9277E-01
0. 0	1. 5406E+00	9. 4484E-01	1. 4571E+00	1. 0532E+00	1. 0623E+00
1. 2433E+00	1. 0542E+00	1. 1982E+00	1. 2433E+00	2. 4762E+00	2. 0841E+00
1. 4972E+00	2. 4085E+00	1. 5327E+00	2. 2361E-01	0. 0	2. 3611E+00
1. 1345E+00	4. 6624E+00	5. 2493E+00	1. 8079E+00	8. 3674E-01	3. 0903E+00
1. 3399E+00					

LAN	18	LABEL: MOLC	FLAG:	6		
8. 0724E+00	7. 6625E+00	0. 0	8. 0131E+00	2. 8921E+00	5. 3133E+00	
1. 8091E+00	0. 0	2. 9569E+00	0. 0	1. 0256E+01	0. 0	
3. 3463E+00	2. 4521E+00	2. 4670E+00	1. 5492E+00	2. 4521E+00	6. 7666E+00	
3. 4106E+00	2. 5097E+00	7. 8362E+00	0. 0	1. 2592E+00	0. 0	
4. 3595E+00	2. 0487E+00	0. 0	6. 0959E+00	4. 1570E+00	1. 8974E+00	
2. 3583E+00	2. 2596E+00	2. 5298E+00	5. 1056E+00	1. 9434E+00	3. 4455E+00	
6. 1510E+00	2. 0030E+00	2. 5138E+00	0. 0	0. 0	0. 0	
2. 8868E-01	1. 6180E+00	3. 4849E+00	5. 2797E+00	1. 1833E+00	1. 3538E+01	
1. 0498E+01	5. 7229E+00	4. 9668E-01	4. 8547E+00	2. 1770E+00	1. 7053E+00	
4. 7826E+00	0. 0	0. 0	6. 6667E-01	7. 2730E+00	5. 2005E+00	
6. 5611E+00	5. 1734E+00	4. 0273E+00	3. 7447E+00	5. 1374E+00	6. 8962E+00	
4. 2261E+00	1. 2280E+00	1. 6347E+00	1. 2589E+00	1. 4226E+00	2. 5000E-01	
0. 0	5. 2902E+00	2. 8299E+00	1. 2991E+00	1. 3324E+00	1. 7932E+00	
1. 7698E+00	2. 9384E+00	3. 4548E+00	3. 0591E+00	7. 0857E+00	4. 0030E+00	
0. 0	4. 9379E+00	5. 9050E+00	0. 0	0. 0	4. 9114E+00	
3. 7301E+00	9. 1589E+00	0. 0	4. 6585E+00	0. 0	1. 3303E+01	
4. 1848E+00						

LAN	19	LABEL: MOLC	FLAG:	7		
1. 8447E+00	1. 6108E+00	2. 6565E+00	1. 5136E+00	1. 0206E-01	8. 6350E-01	
1. 9689E+00	2. 0412E-01	1. 8540E-01	9. 6618E-01	8. 1650E-01	8. 9339E-01	
1. 6427E-01	6. 8041E-02	9. 6225E-02	0. 0	8. 3333E-02	2. 1770E-01	
2. 0118E-01	1. 1785E-01	1. 6903E+00	1. 1708E+00	5. 8926E-02	3. 4894E+00	
5. 6497E-01	2. 0064E-01	1. 0073E+00	2. 6873E-01	1. 0206E-01	0. 0	
1. 2910E-01	1. 0206E-01	0. 0	1. 0206E-01	1. 0206E-01	2. 0118E-01	
2. 3570E-01	0. 0	4. 0129E-01	0. 0	0. 0	0. 0	
0. 0	1. 4384E-01	7. 8055E-01	8. 2491E-01	1. 6440E+00	1. 9037E+00	
1. 6827E+00	1. 3608E-01	8. 3333E-02	2. 4133E-01	4. 9280E-01	3. 5059E+00	
1. 7678E-01	3. 9186E+00	2. 5000E+00	0. 0	1. 4827E+00	7. 1606E-01	

8. 2198E-01	1. 4815E-01	6. 3714E-01	9. 2165E-01	8. 2319E-01	9. 3765E-01
1. 9717E-01	3. 7201E-01	9. 2969E-01	4. 9158E-01	5. 5275E-01	2. 8746E-01
0. 0	1. 4815E-01	1. 0531E-01	0. 0	8. 3333E-02	2. 5000E-01
2. 0118E-01	6. 8041E-02	1. 8240E-01	1. 1785E-01	2. 4285E-01	6. 0908E-01
1. 3944E+00	7. 2335E-01	2. 1408E-01	0. 0	2. 5820E-01	6. 9923E-01
1. 8236E-01	1. 0180E+00	2. 6247E+00	6. 0322E-01	4. 1837E-01	1. 8274E+00
2. 1970E-01					

LAN	20	LABEL: MOLC	FLAG:	8		
	5. 5707E+00	4. 4947E+00	4. 3705E+00	2. 4106E+00	1. 4434E-01	1. 5207E+00
	8. 1650E-01	0. 0	3. 3143E-01	2. 3263E+00	1. 4142E+00	6. 6978E-01
	2. 9700E-01	1. 4661E-01	1. 5039E-01	0. 0	1. 3349E-01	4. 6168E-01
	2. 4312E-01	1. 8879E-01	4. 7997E+00	0. 0	1. 0059E-01	0. 0
	1. 1091E+00	2. 3168E-01	0. 0	5. 2085E-01	1. 4434E-01	0. 0
	1. 8257E-01	1. 4434E-01	0. 0	1. 4434E-01	1. 4434E-01	2. 7370E-01
	4. 3883E-01	0. 0	4. 6337E-01	0. 0	0. 0	0. 0
	0. 0	1. 5257E-01	8. 4703E-01	1. 0671E+00	4. 9194E-01	2. 3227E+00
	1. 9275E+00	2. 2518E-01	5. 8926E-02	4. 5995E-01	4. 9280E-01	8. 8688E+00
	3. 0128E-01	7. 8512E+00	4. 5000E+00	0. 0	3. 1357E+00	1. 2416E+00
	1. 3967E+00	3. 3249E-01	1. 1474E+00	1. 0105E+00	1. 3565E+00	1. 5945E+00
	4. 0837E-01	4. 6545E-01	9. 3029E-01	3. 4760E-01	8. 5774E-01	1. 6667E-01
	0. 0	3. 4213E-01	1. 7981E-01	0. 0	5. 8926E-02	2. 4930E-01
	3. 4274E-01	1. 2668E-01	2. 2728E-01	2. 1942E-01	4. 6126E-01	1. 1142E+00
	2. 3180E+00	1. 2054E+00	4. 0592E-01	0. 0	0. 0	1. 1169E+00
	3. 3333E-01	2. 7633E+00	1. 0416E+01	8. 9753E-01	5. 0366E-01	2. 1562E+00
	3. 9260E-01					

LAN	21	LABEL: SYMM	FLAG:	15		
	9. 0909E-01	9. 0909E-01	6. 2500E-01	7. 2727E-01	6. 6667E-01	9. 0909E-01
	6. 2500E-01	7. 5000E-01	7. 7778E-01	3. 3333E-01	2. 0000E-01	8. 3333E-01
	8. 0000E-01	7. 5000E-01	7. 5000E-01	1. 6667E-01	7. 5000E-01	4. 2857E-01
	8. 1818E-01	7. 5000E-01	9. 0909E-01	6. 0000E-01	1. 0000E+00	4. 0000E-01
	1. 0000E+00	7. 1429E-01	5. 0000E-01	1. 0000E+00	5. 3846E-01	1. 6667E-01
	7. 1429E-01	7. 1429E-01	1. 2500E-01	4. 3750E-01	6. 6667E-01	7. 7778E-01
	3. 5714E-01	5. 4545E-01	3. 7500E-01	5. 0000E-01	5. 0000E-01	5. 0000E-01
	6. 0000E-01	5. 5556E-01	7. 0000E-01	7. 6923E-01	7. 7778E-01	6. 1905E-01
	8. 9474E-01	3. 8462E-01	1. 0000E+00	1. 0000E+00	9. 0909E-01	6. 0000E-01
	1. 0000E+00	2. 5000E-01	2. 5000E-01	5. 0000E-01	9. 3333E-01	1. 0000E+00
	9. 3333E-01	1. 0000E+00	8. 0000E-01	9. 2857E-01	9. 0909E-01	9. 2857E-01
	1. 0000E+00	1. 0000E+00	8. 8889E-01	8. 8889E-01	8. 8889E-01	1. 0000E+00

6. 6667E-01	3. 0000E-01	7. 7778E-01	5. 0000E-01	1. 0000E+00	1. 0000E+00
7. 7778E-01	7. 7778E-01	8. 0000E-01	7. 7778E-01	7. 6471E-01	8. 1818E-01
3. 7500E-01	9. 0909E-01	1. 0000E+00	1. 0000E+00	7. 5000E-01	9. 0909E-01
1. 0000E+00	1. 0000E+00	3. 3333E-01	9. 0909E-01	8. 0000E-01	6. 1905E-01
1. 0000E+00					

LAN	22	LABEL: SYMM	FLAG:	34		
	1. 0000E+00	1. 0000E+00	1. 0000E+00	9. 0909E-01	8. 8889E-01	1. 0000E+00
	1. 0000E+00	7. 5000E-01	7. 7778E-01	3. 3333E-01	8. 0000E-01	8. 3333E-01
	1. 0000E+00	1. 0000E+00	1. 0000E+00	1. 6667E-01	7. 5000E-01	5. 7143E-01
	1. 0000E+00	1. 0000E+00	1. 0000E+00	6. 0000E-01	1. 0000E+00	4. 0000E-01
	1. 0000E+00	7. 1429E-01	5. 0000E-01	1. 0000E+00	9. 2308E-01	1. 6667E-01
	7. 1429E-01	7. 1429E-01	1. 2500E-01	9. 3750E-01	6. 6667E-01	1. 0000E+00
	6. 4286E-01	5. 4545E-01	3. 7500E-01	5. 0000E-01	5. 0000E-01	5. 0000E-01
	6. 0000E-01	6. 6667E-01	8. 0000E-01	9. 2308E-01	8. 8889E-01	6. 6667E-01
	1. 0000E+00	3. 8462E-01	1. 0000E+00	1. 0000E+00	1. 0000E+00	1. 0000E+00
	1. 0000E+00	5. 0000E-01	2. 5000E-01	5. 0000E-01	1. 0000E+00	1. 0000E+00
	1. 0000E+00	9. 0000E-01	8. 0000E-01	1. 0000E+00	1. 0000E+00	1. 0000E+00
	1. 0000E+00	1. 0000E+00	1. 0000E+00	1. 0000E+00	1. 0000E+00	1. 0000E+00
	6. 6667E-01	3. 0000E-01	7. 7778E-01	5. 0000E-01	1. 0000E+00	1. 0000E+00
	1. 0000E+00	1. 0000E+00	1. 0000E+00	1. 0000E+00	9. 4118E-01	9. 0909E-01
	3. 7500E-01	1. 0000E+00	1. 0000E+00	1. 0000E+00	7. 5000E-01	1. 0000E+00
	1. 0000E+00	1. 0000E+00	3. 3333E-01	1. 0000E+00	1. 0000E+00	6. 6667E-01
	1. 0000E+00					

LAN	23	LABEL: GEOM	FLAG:	1		
	2. 3412E+00	1. 6156E+00	1. 7229E+00	1. 4114E+00	2. 5923E+00	3. 5452E+00
	2. 7913E+00	7. 9463E-01	3. 4120E+00	2. 4034E+00	1. 0533E+00	1. 4019E+00
	5. 0519E+00	2. 6997E+00	3. 1293E+00	9. 9187E-01	3. 2435E+00	7. 4381E+00
	3. 4044E+00	3. 0013E+00	1. 8060E+00	6. 3021E-01	6. 6522E+00	1. 3960E+00
	4. 3996E+00	2. 9625E+00	1. 4078E+00	4. 2754E+00	3. 5827E+00	1. 0249E+00
	1. 9694E+00	1. 7945E+00	1. 8564E+00	8. 3084E+00	1. 5666E+00	3. 6223E+00
	9. 4574E+00	1. 5150E+01	5. 6254E+00	2. 2768E+00	2. 2288E+00	2. 3418E+00
	2. 6381E+00	3. 4537E+00	3. 2837E+00	5. 5960E+00	4. 0199E+00	5. 0659E+00
	4. 5781E+00	7. 7181E+00	2. 4910E+00	6. 6592E+00	7. 8925E+00	2. 4495E+00
	1. 4037E+01	1. 8402E+00	1. 3760E+00	4. 5807E+00	7. 0029E+00	3. 7375E+00
	9. 4105E+00	2. 9865E+00	4. 4772E+00	5. 1546E+00	3. 6729E+00	3. 5266E+00
	3. 2076E+00	5. 3608E+00	2. 8485E+00	5. 6799E+00	3. 6183E+00	1. 5579E+00
	1. 9425E+00	2. 9678E+00	3. 2332E+00	8. 2157E+00	7. 4653E+00	5. 0932E+00
	3. 4453E+00	3. 0729E+00	4. 5537E+00	4. 5280E+00	1. 0268E+01	2. 8689E+00

1. 4044E+00	3. 8120E+00	4. 8317E+00	2. 0048E+00	7. 7623E-01	3. 8266E+00
3. 0233E+00	6. 5441E+00	2. 9056E+00	4. 0473E+00	2. 7640E+00	4. 8251E+00
4. 9988E+00					

LAN	24	LABEL: GEOM	FLAG:	2		
9. 8221E-01	9. 5448E-01	1. 2931E+00	9. 0642E-01	1. 3619E+00	1. 4521E+00	
7. 5432E-01	7. 1816E-01	9. 7411E-01	1. 8149E+00	8. 5125E-01	5. 1760E-01	
7. 5581E-01	7. 9250E-01	7. 4148E-01	9. 7663E-01	7. 2695E-01	1. 0945E+00	
1. 1205E+00	7. 8717E-01	9. 6451E-01	5. 8154E-01	3. 8790E-01	1. 1677E+00	
1. 2804E+00	6. 5535E-01	1. 3907E+00	1. 0968E+00	2. 7417E+00	1. 0232E+00	
8. 3957E-01	8. 5379E-01	1. 7112E+00	2. 0240E+00	6. 2344E-01	7. 1204E-01	
9. 2706E-01	1. 6397E-01	4. 8606E-01	3. 7353E-01	4. 1049E-01	3. 8775E-01	
1. 6244E-01	6. 5323E-01	8. 3469E-01	9. 1080E-01	6. 2982E-01	3. 8083E+00	
3. 7678E+00	8. 9225E-01	5. 1511E-01	1. 0543E+00	1. 4852E+00	2. 1487E+00	
4. 5763E-01	1. 6669E+00	7. 7718E-01	1. 6733E-01	1. 7485E+00	1. 4655E+00	
1. 2368E+00	1. 0528E+00	9. 2222E-01	1. 5640E+00	1. 4653E+00	3. 2386E+00	
1. 7009E+00	6. 4871E-01	7. 0906E-01	6. 9216E-01	8. 8863E-01	3. 8842E-01	
1. 1578E-01	1. 0824E+00	9. 3344E-01	1. 7614E-01	4. 3754E-01	6. 3527E-01	
1. 0181E+00	9. 2899E-01	8. 3989E-01	7. 2499E-01	1. 5612E+00	1. 3435E+00	
7. 5584E-01	1. 4490E+00	9. 0179E-01	1. 2759E-01	7. 4221E-01	1. 4476E+00	
1. 4829E+00	8. 7585E-01	2. 6169E+00	1. 4222E+00	1. 0429E+00	3. 8571E+00	
1. 1127E+00						

LAN	25	LABEL: GEOM	FLAG:	3		
1. 6999E-01	4. 3665E-01	2. 3000E-01	3. 1800E-01	9. 4011E-02	1. 5292E-01	
4. 1051E-01	6. 9395E-07	1. 4911E-04	2. 0546E-02	3. 8375E-01	4. 9192E-01	
7. 8174E-04	6. 5524E-06	1. 7809E-03	5. 5982E-06	4. 0646E-07	1. 5788E-03	
2. 3353E-02	9. 7975E-06	8. 9157E-01	5. 7990E-01	0. 0	5. 8932E-02	
4. 1001E-02	0. 0	1. 1166E-02	3. 5086E-06	7. 1614E-02	6. 5818E-02	
5. 6758E-02	1. 0542E-01	4. 2259E-02	3. 5802E-02	5. 8718E-02	6. 5633E-02	
1. 1960E-04	8. 1208E-05	2. 1009E-07	3. 4595E-02	0. 0	-1. 0759E-07	
0. 0	1. 9213E-01	3. 2381E-01	6. 2367E-02	3. 2912E-01	1. 2223E-01	
1. 6907E-01	1. 0650E-06	1. 2593E-05	8. 3818E-06	0. 0	3. 3439E-02	
4. 5073E-02	7. 8517E-02	7. 5782E-01	1. 0897E-05	7. 5489E-02	4. 9734E-02	
8. 7202E-02	1. 4226E-07	4. 4892E-02	4. 5049E-02	5. 7774E-02	6. 1472E-02	
3. 1893E-04	5. 0757E-02	9. 2770E-02	0. 0	1. 2624E-01	1. 7479E-06	
1. 0016E-11	4. 5199E-08	7. 2937E-04	5. 7077E-05	3. 0302E-04	4. 3334E-02	
4. 2485E-02	3. 3737E-02	5. 9856E-03	1. 9812E-05	4. 4424E-02	1. 3517E-01	
7. 0330E-01	4. 1868E-02	6. 2617E-03	3. 2779E-06	3. 4456E-02	3. 2005E-02	
2. 4952E-04	2. 8785E-01	3. 5984E-05	1. 0448E-06	0. 0	4. 1207E-02	

3. 3032E-04

LAN	26	LABEL: GEOM	FLAG:	4		
	2. 3836E+00	1. 6926E+00	1. 3324E+00	1. 5571E+00	1. 9035E+00	2. 4414E+00
	3. 7004E+00	1. 1065E+00	3. 5026E+00	1. 3243E+00	1. 2373E+00	2. 7085E+00
	6. 6841E+00	3. 4065E+00	4. 2204E+00	1. 0156E+00	4. 4619E+00	6. 7958E+00
	3. 0383E+00	3. 8128E+00	1. 8725E+00	1. 0837E+00	1. 7149E+01	1. 1955E+00
	3. 4362E+00	4. 5205E+00	1. 0123E+00	3. 8980E+00	1. 3068E+00	1. 0017E+00
	2. 3457E+00	2. 1018E+00	1. 0849E+00	4. 1050E+00	2. 5127E+00	5. 0872E+00
	1. 0201E+01	9. 2393E+01	1. 1574E+01	6. 0953E+00	5. 4295E+00	6. 0394E+00
	1. 6240E+01	5. 2871E+00	3. 9340E+00	6. 1441E+00	6. 3827E+00	1. 3302E+00
	1. 2151E+00	8. 6501E+00	4. 8359E+00	6. 3160E+00	5. 3141E+00	1. 1400E+00
	3. 0672E+01	1. 1039E+00	1. 7705E+00	2. 7375E+01	4. 0051E+00	2. 5504E+00
	7. 6090E+00	2. 8367E+00	4. 8548E+00	3. 2958E+00	2. 5066E+00	1. 0889E+00
	1. 8858E+00	8. 2638E+00	4. 0174E+00	8. 2060E+00	4. 0718E+00	4. 0109E+00
	1. 6777E+01	2. 7419E+00	3. 4638E+00	4. 6643E+01	1. 7062E+01	8. 0174E+00
	3. 3841E+00	3. 3078E+00	5. 4218E+00	6. 2456E+00	6. 5767E+00	2. 1354E+00
	1. 8580E+00	2. 6307E+00	5. 3579E+00	1. 5713E+01	1. 0458E+00	2. 6435E+00
	2. 0388E+00	7. 4717E+00	1. 1103E+00	2. 8458E+00	2. 6503E+00	1. 2509E+00
	4. 4926E+00					

LAN	27	LABEL: GEOM	FLAG:	5		
	1. 3773E+01	3. 6999E+00	7. 4908E+00	4. 4383E+00	2. 7575E+01	2. 3183E+01
	6. 7995E+00	1. 0000E+03	1. 0000E+03	1. 1698E+02	2. 7447E+00	2. 8500E+00
	1. 0000E+03	1. 0000E+03	1. 7572E+03	1. 0000E+03	1. 0000E+03	4. 7113E+03
	1. 4578E+02	1. 0000E+03	2. 0257E+00	1. 0868E+00	1. 0000E+03	2. 3688E+01
	1. 0730E+02	1. 0000E+03	1. 2608E+02	1. 0000E+03	5. 0029E+01	1. 5572E+01
	3. 4698E+01	1. 7023E+01	4. 3929E+01	2. 3207E+02	2. 6680E+01	5. 5190E+01
	1. 0000E+03	1. 0000E+03	1. 0000E+03	6. 5811E+01	1. 0000E+03	1. 0000E+03
	1. 0000E+03	1. 7976E+01	1. 0141E+01	8. 9727E+01	1. 2214E+01	4. 1446E+01
	2. 7079E+01	1. 0000E+03	1. 0000E+03	1. 0000E+03	1. 0000E+03	7. 3253E+01
	3. 1142E+02	2. 3436E+01	1. 8157E+00	1. 0000E+03	9. 2768E+01	7. 5149E+01
	1. 0792E+02	1. 0000E+03	9. 9731E+01	1. 1442E+02	6. 3574E+01	5. 7369E+01
	1. 0000E+03	1. 0562E+02	3. 0705E+01	1. 0000E+03	2. 8663E+01	1. 0000E+03
	1. 0000E+03	1. 0000E+03	1. 0000E+03	1. 0000E+03	1. 0000E+03	1. 1753E+02
	8. 1094E+01	9. 1084E+01	7. 6078E+02	1. 0000E+03	2. 3113E+02	2. 1225E+01
	1. 9968E+00	9. 1047E+01	7. 7164E+02	1. 0000E+03	2. 2528E+01	1. 1956E+02
	1. 0000E+03	2. 2735E+01	1. 0000E+03	1. 0000E+03	1. 0000E+03	1. 1709E+02
	1. 0000E+03					

LAN	28	LABEL: GEOM	FLAG:	6		
5. 7782E+00	2. 1859E+00	5. 6221E+00	2. 8504E+00	1. 4486E+01	9. 4958E+00	
1. 8375E+00	1. 0000E+03	1. 0000E+03	8. 8330E+01	2. 2182E+00	1. 0522E+00	
1. 0000E+03	1. 0000E+03	4. 1636E+02	1. 0000E+03	1. 0000E+03	6. 9327E+02	
4. 7980E+01	1. 0000E+03	1. 0818E+00	1. 0028E+00	1. 0000E+03	1. 9815E+01	
3. 1227E+01	1. 0000E+03	1. 2456E+02	1. 0000E+03	3. 8285E+01	1. 5546E+01	
1. 4792E+01	8. 0993E+00	4. 0492E+01	5. 6532E+01	1. 0618E+01	1. 0849E+01	
1. 0000E+03	1. 0000E+03	1. 0000E+03	1. 0797E+01	1. 0000E+03	1. 0000E+03	
1. 0000E+03	3. 3999E+00	2. 5777E+00	1. 4604E+01	1. 9137E+00	3. 1157E+01	
2. 2286E+01	1. 0000E+03	1. 0000E+03	1. 0000E+03	1. 0000E+03	6. 4258E+01	
1. 0153E+01	2. 1230E+01	1. 0255E+00	1. 0000E+03	2. 3162E+01	2. 9466E+01	
1. 4183E+01	1. 0000E+03	2. 0543E+01	3. 4717E+01	2. 5362E+01	5. 2683E+01	
1. 0000E+03	1. 2781E+01	7. 6431E+00	1. 0000E+03	7. 0393E+00	1. 0000E+03	
1. 0000E+03	1. 0000E+03	1. 0000E+03	1. 0000E+03	1. 0000E+03	1. 4660E+01	
2. 3963E+01	2. 7536E+01	1. 4032E+02	1. 0000E+03	3. 5144E+01	9. 9394E+00	
1. 0747E+00	3. 4609E+01	1. 4402E+02	1. 0000E+03	2. 1540E+01	4. 5229E+01	
1. 0000E+03	3. 0428E+00	1. 0000E+03	1. 0000E+03	1. 0000E+03	9. 3605E+01	
1. 0000E+03						

LAN	29	LABEL: MOMH	FLAG:	1		
5. 1701E+02	3. 4982E+02	5. 1394E+02	3. 1549E+02	4. 4323E+02	6. 8020E+02	
3. 4070E+02	7. 8717E+01	4. 9164E+02	6. 9954E+02	2. 2876E+02	1. 4599E+02	
7. 4392E+02	3. 4950E+02	3. 8739E+02	1. 4187E+02	3. 8945E+02	1. 4689E+03	
6. 3395E+02	3. 7915E+02	3. 7711E+02	7. 7607E+01	8. 1721E+02	3. 9436E+02	
7. 7312E+02	3. 8900E+02	3. 3127E+02	7. 3124E+02	1. 0128E+03	1. 4760E+02	
2. 4738E+02	2. 3323E+02	3. 4282E+02	2. 0269E+03	1. 6656E+02	5. 0312E+02	
1. 7463E+03	2. 0844E+03	8. 7379E+02	2. 5159E+02	2. 5054E+02	2. 5911E+02	
1. 7936E+02	5. 9183E+02	5. 1110E+02	1. 0679E+03	5. 3974E+02	2. 4508E+03	
2. 1044E+03	1. 3788E+03	2. 4062E+02	1. 1733E+03	1. 2764E+03	1. 3069E+03	
2. 3789E+03	8. 3027E+02	2. 0690E+02	3. 4218E+02	1. 6117E+03	7. 0819E+02	
2. 0457E+03	4. 9324E+02	6. 4855E+02	1. 1834E+03	6. 9938E+02	1. 1916E+03	
6. 9749E+02	6. 9758E+02	4. 1296E+02	7. 3966E+02	5. 2316E+02	1. 2466E+02	
1. 7067E+02	4. 8650E+02	4. 9198E+02	8. 0639E+02	9. 1735E+02	6. 6496E+02	
5. 1811E+02	4. 4858E+02	6. 9087E+02	5. 8881E+02	2. 5097E+03	5. 7337E+02	
2. 2481E+02	7. 1610E+02	8. 2615E+02	1. 1096E+02	7. 9010E+01	7. 1789E+02	
5. 9517E+02	1. 3665E+03	1. 8979E+03	7. 4448E+02	4. 9635E+02	2. 4497E+03	
8. 8060E+02						

LAN	30	LABEL: MOMH	FLAG:	2		
3. 9066E+02	2. 7934E+02	3. 3278E+02	2. 3539E+02	3. 0111E+02	5. 0336E+02	

3. 0767E+02	4. 1348E+01	3. 8247E+02	4. 0198E+02	1. 7261E+02	1. 4404E+02
6. 4721E+02	2. 7018E+02	3. 1336E+02	7. 1484E+01	3. 1815E+02	1. 2807E+03
4. 8023E+02	3. 0037E+02	3. 6718E+02	7. 7502E+01	7. 7218E+02	2. 2380E+02
6. 0442E+02	3. 1854E+02	1. 6796E+02	5. 8195E+02	5. 8520E+02	7. 8606E+01
1. 7844E+02	1. 6732E+02	1. 8245E+02	1. 6369E+03	1. 2361E+02	4. 2809E+02
1. 5904E+03	2. 0621E+03	8. 0430E+02	2. 1941E+02	2. 1158E+02	2. 2230E+02
1. 6896E+02	5. 2539E+02	4. 4770E+02	9. 2869E+02	5. 0483E+02	1. 4328E+03
1. 1970E+03	1. 2359E+03	1. 9939E+02	1. 0130E+03	1. 0743E+03	7. 0567E+02
2. 3111E+03	4. 5423E+02	2. 0504E+02	3. 3012E+02	1. 3036E+03	5. 1549E+02
1. 8249E+03	3. 6468E+02	5. 4317E+02	9. 1585E+02	5. 0780E+02	6. 3199E+02
4. 5584E+02	6. 2817E+02	3. 4142E+02	6. 5932E+02	4. 3466E+02	9. 9779E+01
1. 6106E+02	3. 5648E+02	3. 8185E+02	7. 8947E+02	8. 6660E+02	5. 9625E+02
4. 0486E+02	3. 4823E+02	5. 8405E+02	5. 0755E+02	2. 1879E+03	4. 0890E+02
2. 1934E+02	5. 2457E+02	6. 9711E+02	1. 0432E+02	4. 2183E+01	5. 2522E+02
3. 9935E+02	1. 2582E+03	9. 9855E+02	5. 5090E+02	3. 6037E+02	1. 3730E+03
7. 2033E+02					

LAN	31	LABEL: MOMH	FLAG:	3		
1. 7924E+02	1. 8935E+02	2. 5954E+02	1. 6666E+02	1. 6319E+02	2. 1847E+02	
1. 1193E+02	3. 7369E+01	1. 0921E+02	3. 0437E+02	1. 4834E+02	7. 6781E+01	
9. 6912E+01	7. 9314E+01	7. 4386E+01	7. 0385E+01	7. 1304E+01	1. 8869E+02	
1. 6025E+02	7. 8781E+01	2. 5264E+02	7. 4385E+01	4. 5027E+01	1. 8869E+02	
1. 7986E+02	7. 0465E+01	1. 6594E+02	1. 4929E+02	4. 5052E+02	7. 8482E+01	
7. 8938E+01	8. 4476E+01	1. 6849E+02	4. 0407E+02	5. 1883E+01	9. 0271E+01	
1. 5592E+02	2. 2330E+01	6. 9494E+01	3. 8743E+01	3. 8968E+01	3. 6809E+01	
1. 0404E+01	1. 2182E+02	1. 4377E+02	1. 5972E+02	1. 1131E+02	1. 0855E+03	
9. 9267E+02	1. 4288E+02	4. 1233E+01	1. 6038E+02	2. 0216E+02	6. 2019E+02	
8. 2507E+01	4. 1322E+02	1. 4750E+02	1. 2060E+01	3. 3590E+02	2. 0624E+02	
2. 5438E+02	1. 2856E+02	1. 1617E+02	2. 8341E+02	2. 0731E+02	5. 8126E+02	
2. 4174E+02	8. 1193E+01	9. 3076E+01	8. 0346E+01	1. 1781E+02	2. 4877E+01	
9. 6005E+00	1. 3001E+02	1. 1030E+02	1. 6931E+01	5. 0825E+01	7. 8772E+01	
1. 2311E+02	1. 0791E+02	1. 0835E+02	8. 1267E+01	3. 4067E+02	2. 0127E+02	
1. 5185E+02	2. 0293E+02	1. 3084E+02	6. 6391E+00	4. 0413E+01	2. 0139E+02	
1. 9589E+02	2. 1431E+02	8. 9935E+02	1. 9359E+02	1. 3598E+02	1. 0999E+03	
1. 6037E+02						

LAN	32	LABEL: MOMH	FLAG:	4		
1. 3234E+00	1. 2523E+00	1. 5444E+00	1. 3402E+00	1. 4720E+00	1. 3513E+00	
1. 1074E+00	1. 9038E+00	1. 2854E+00	1. 7402E+00	1. 3253E+00	1. 0136E+00	
1. 1494E+00	1. 2936E+00	1. 2362E+00	1. 9846E+00	1. 2241E+00	1. 1469E+00	

1. 3201E+00	1. 2623E+00	1. 0270E+00	1. 0014E+00	1. 0583E+00	1. 7621E+00
1. 2791E+00	1. 2212E+00	1. 9722E+00	1. 2565E+00	1. 7307E+00	1. 8777E+00
1. 3863E+00	1. 3939E+00	1. 8790E+00	1. 2383E+00	1. 3475E+00	1. 1753E+00
1. 0980E+00	1. 0108E+00	1. 0864E+00	1. 1466E+00	1. 1842E+00	1. 1656E+00
1. 0616E+00	1. 1265E+00	1. 1416E+00	1. 1499E+00	1. 0691E+00	1. 7105E+00
1. 7581E+00	1. 1156E+00	1. 2068E+00	1. 1583E+00	1. 1882E+00	1. 8519E+00
1. 0293E+00	1. 8279E+00	1. 0091E+00	1. 0365E+00	1. 2364E+00	1. 3738E+00
1. 1210E+00	1. 3525E+00	1. 1940E+00	1. 2921E+00	1. 3773E+00	1. 8855E+00
1. 5301E+00	1. 1105E+00	1. 2095E+00	1. 1219E+00	1. 2036E+00	1. 2493E+00
1. 0596E+00	1. 3647E+00	1. 2884E+00	1. 0214E+00	1. 0586E+00	1. 1152E+00
1. 2797E+00	1. 2882E+00	1. 1829E+00	1. 1601E+00	1. 1471E+00	1. 4022E+00
1. 0249E+00	1. 3651E+00	1. 1851E+00	1. 0636E+00	1. 8730E+00	1. 3669E+00
1. 4904E+00	1. 0861E+00	1. 9006E+00	1. 3514E+00	1. 3773E+00	1. 7842E+00
1. 2225E+00					

LAN	33	LABEL: MOMH	FLAG:	5		
2. 8844E+00	1. 8474E+00	1. 9802E+00	1. 8930E+00	2. 7160E+00	3. 1135E+00	
3. 0439E+00	2. 1065E+00	4. 5020E+00	2. 2983E+00	1. 5421E+00	1. 9014E+00	
7. 6762E+00	4. 4065E+00	5. 2079E+00	2. 0156E+00	5. 4619E+00	7. 7846E+00	
3. 9559E+00	4. 8127E+00	1. 4927E+00	1. 0433E+00	1. 8149E+01	2. 0900E+00	
4. 2985E+00	5. 5205E+00	1. 9962E+00	4. 8980E+00	2. 2480E+00	1. 8807E+00	
3. 1339E+00	2. 7609E+00	2. 0346E+00	5. 0163E+00	3. 2104E+00	5. 5735E+00	
1. 1200E+01	9. 3346E+01	1. 2574E+01	6. 4938E+00	6. 4295E+00	7. 0394E+00	
1. 7240E+01	4. 8582E+00	3. 5549E+00	6. 6862E+00	4. 8489E+00	2. 2578E+00	
2. 1199E+00	9. 6501E+00	5. 8358E+00	7. 3159E+00	6. 3141E+00	2. 1072E+00	
2. 8832E+01	2. 0093E+00	1. 4027E+00	2. 8374E+01	4. 7980E+00	3. 4338E+00	
8. 0420E+00	3. 8367E+00	5. 5830E+00	4. 1755E+00	3. 3736E+00	2. 0500E+00	
2. 8853E+00	8. 5916E+00	4. 4369E+00	9. 2060E+00	4. 4409E+00	5. 0109E+00	
1. 7777E+01	3. 7419E+00	4. 4603E+00	4. 7627E+01	1. 8049E+01	8. 4415E+00	
4. 2085E+00	4. 1568E+00	6. 3763E+00	7. 2454E+00	7. 3671E+00	2. 8488E+00	
1. 4804E+00	3. 5288E+00	6. 3141E+00	1. 6713E+01	1. 9551E+00	3. 5647E+00	
3. 0383E+00	6. 3762E+00	2. 1103E+00	3. 8457E+00	3. 6502E+00	2. 2271E+00	
5. 4910E+00						

LAN	34	LABEL: MOMH	FLAG:	6		
2. 1795E+00	1. 4752E+00	1. 2822E+00	1. 4124E+00	1. 8452E+00	2. 3040E+00	
2. 7487E+00	1. 1065E+00	3. 5023E+00	1. 3207E+00	1. 1636E+00	1. 8760E+00	
6. 6783E+00	3. 4065E+00	4. 2126E+00	1. 0156E+00	4. 4619E+00	6. 7874E+00	
2. 9967E+00	3. 8128E+00	1. 4534E+00	1. 0419E+00	1. 7149E+01	1. 1861E+00	
3. 3606E+00	4. 5205E+00	1. 0122E+00	3. 8980E+00	1. 2989E+00	1. 0016E+00	

2. 2605E+00	1. 9807E+00	1. 0828E+00	4. 0510E+00	2. 3825E+00	4. 7423E+00
1. 0200E+01	9. 2347E+01	1. 1574E+01	5. 6634E+00	5. 4295E+00	6. 0394E+00
1. 6240E+01	4. 3127E+00	3. 1139E+00	5. 8144E+00	4. 5353E+00	1. 3199E+00
1. 2058E+00	8. 6501E+00	4. 8358E+00	6. 3159E+00	5. 3141E+00	1. 1378E+00
2. 8012E+01	1. 0992E+00	1. 3901E+00	2. 7374E+01	3. 8807E+00	2. 4995E+00
7. 1737E+00	2. 8367E+00	4. 6758E+00	3. 2315E+00	2. 4495E+00	1. 0873E+00
1. 8857E+00	7. 7367E+00	3. 6683E+00	8. 2060E+00	3. 6897E+00	4. 0109E+00
1. 6777E+01	2. 7419E+00	3. 4618E+00	4. 6628E+01	1. 7051E+01	7. 5692E+00
3. 2886E+00	3. 2269E+00	5. 3905E+00	6. 2455E+00	6. 4224E+00	2. 0316E+00
1. 4444E+00	2. 5849E+00	5. 3279E+00	1. 5713E+01	1. 0438E+00	2. 6079E+00
2. 0387E+00	5. 8709E+00	1. 1103E+00	2. 8457E+00	2. 6503E+00	1. 2483E+00
4. 4916E+00					

LAN	35	LABEL: MOMH	FLAG:	7		
3. 6555E+00	3. 4944E+00	3. 6135E+00	3. 2679E+00	3. 9568E+00	4. 4105E+00	
3. 8549E+00	2. 4461E+00	3. 9182E+00	4. 0865E+00	3. 0710E+00	3. 1134E+00	
4. 2026E+00	3. 5050E+00	3. 6160E+00	2. 7915E+00	3. 6393E+00	5. 0839E+00	
4. 0484E+00	3. 6121E+00	3. 8858E+00	2. 7394E+00	4. 0644E+00	3. 2299E+00	
4. 4970E+00	3. 4691E+00	3. 3373E+00	4. 2921E+00	5. 0268E+00	2. 9071E+00	
3. 2890E+00	3. 2588E+00	3. 7865E+00	5. 9432E+00	2. 9062E+00	3. 8154E+00	
5. 3171E+00	4. 5976E+00	4. 0082E+00	2. 9204E+00	2. 9036E+00	2. 9162E+00	
2. 5842E+00	3. 8269E+00	4. 0280E+00	4. 5516E+00	4. 1089E+00	5. 9619E+00	
5. 8161E+00	4. 9502E+00	3. 1393E+00	4. 8760E+00	5. 4866E+00	4. 2841E+00	
5. 4239E+00	3. 7794E+00	3. 4714E+00	3. 1090E+00	5. 5118E+00	4. 4153E+00	
5. 6699E+00	3. 8290E+00	4. 2460E+00	4. 9063E+00	4. 3988E+00	5. 2047E+00	
4. 3362E+00	4. 2196E+00	3. 5734E+00	4. 2880E+00	4. 0247E+00	2. 5761E+00	
2. 2048E+00	3. 8445E+00	3. 8234E+00	3. 8008E+00	4. 3100E+00	4. 1290E+00	
4. 0002E+00	3. 7914E+00	4. 1573E+00	4. 0293E+00	6. 0410E+00	4. 0845E+00	
3. 4370E+00	4. 4244E+00	4. 2919E+00	2. 2659E+00	2. 4881E+00	4. 4215E+00	
4. 1372E+00	4. 9460E+00	4. 6736E+00	4. 4545E+00	3. 7369E+00	5. 8691E+00	
4. 5121E+00						

LAN	36	LABEL: SA	FLAG:	150		
2. 9067E+02	2. 8461E+02	2. 8076E+02	2. 7798E+02	2. 8245E+02	3. 2900E+02	
2. 9694E+02	2. 0214E+02	2. 9137E+02	2. 8071E+02	2. 5800E+02	2. 4557E+02	
3. 0799E+02	2. 7207E+02	2. 7029E+02	2. 3155E+02	2. 7296E+02	3. 7664E+02	
3. 1054E+02	2. 7186E+02	3. 0922E+02	2. 2481E+02	3. 2308E+02	2. 4279E+02	
3. 3252E+02	2. 6453E+02	2. 3489E+02	3. 1035E+02	3. 4695E+02	2. 3121E+02	
2. 4809E+02	2. 4658E+02	2. 7090E+02	4. 1004E+02	2. 2850E+02	2. 9188E+02	
3. 9100E+02	4. 0511E+02	2. 9454E+02	2. 2511E+02	2. 2289E+02	2. 2335E+02	

2. 3463E+02	3. 1200E+02	3. 0706E+02	3. 5014E+02	3. 1464E+02	4. 3358E+02
4. 2438E+02	3. 7181E+02	2. 4790E+02	3. 5716E+02	3. 7602E+02	3. 0669E+02
4. 0609E+02	2. 8327E+02	2. 8267E+02	2. 6851E+02	4. 0411E+02	3. 2828E+02
4. 1192E+02	2. 9201E+02	3. 2267E+02	3. 6457E+02	3. 2709E+02	3. 8576E+02
3. 0982E+02	3. 2090E+02	2. 8745E+02	3. 2256E+02	3. 0877E+02	2. 1245E+02
2. 0193E+02	2. 9603E+02	2. 8284E+02	3. 2316E+02	3. 2835E+02	3. 1436E+02
3. 0285E+02	2. 8728E+02	3. 0161E+02	2. 9478E+02	4. 3734E+02	3. 1297E+02
2. 7352E+02	3. 2886E+02	3. 0656E+02	2. 0522E+02	2. 0349E+02	3. 2826E+02
2. 9355E+02	3. 6495E+02	3. 0923E+02	3. 3307E+02	2. 5557E+02	4. 1201E+02
3. 1775E+02					

LAN 37 LABEL: VOL FLAG: 150

4. 3212E+02	4. 1951E+02	4. 0537E+02	4. 0753E+02	4. 1244E+02	4. 9571E+02
4. 3086E+02	2. 5486E+02	4. 2444E+02	3. 9885E+02	3. 7257E+02	3. 3684E+02
4. 5019E+02	3. 8688E+02	3. 8353E+02	3. 1857E+02	3. 9027E+02	5. 8340E+02
4. 5932E+02	3. 8572E+02	4. 6898E+02	2. 9773E+02	4. 5673E+02	3. 3462E+02
4. 9547E+02	3. 7321E+02	3. 1200E+02	4. 6454E+02	5. 4210E+02	3. 1649E+02
3. 4424E+02	3. 4120E+02	3. 9204E+02	6. 5523E+02	3. 0647E+02	4. 1632E+02
6. 0485E+02	5. 8423E+02	4. 2599E+02	2. 9662E+02	2. 9252E+02	2. 9316E+02
3. 0811E+02	4. 4137E+02	4. 5677E+02	5. 2972E+02	4. 5071E+02	7. 1776E+02
6. 8047E+02	5. 6887E+02	3. 3060E+02	5. 3461E+02	5. 5113E+02	4. 5974E+02
6. 0188E+02	4. 0852E+02	4. 1430E+02	3. 6513E+02	6. 2837E+02	4. 9224E+02
6. 3165E+02	4. 3287E+02	4. 7876E+02	5. 6050E+02	4. 9160E+02	6. 0031E+02
4. 6223E+02	4. 5610E+02	4. 0729E+02	4. 5676E+02	4. 4485E+02	2. 7574E+02
2. 5526E+02	4. 4034E+02	4. 0407E+02	4. 5488E+02	4. 6212E+02	4. 5022E+02
4. 3636E+02	4. 1934E+02	4. 4185E+02	4. 2638E+02	6. 9413E+02	4. 6719E+02
3. 9393E+02	4. 9258E+02	4. 5212E+02	2. 5974E+02	2. 5874E+02	4. 9099E+02
4. 2911E+02	5. 6194E+02	4. 5242E+02	4. 9996E+02	3. 4864E+02	6. 7066E+02
4. 7036E+02					

LAN 38 LABEL: TSCH FLAG: 1

8. 3717E-01	9. 1522E-01	1. 2870E+00	1. 1505E+00	7. 9508E-01	1. 1921E+00
7. 1400E-01	5. 0973E-01	5. 5557E-01	6. 9534E-01	5. 9289E-01	9. 8980E-01
7. 8110E-01	5. 6849E-01	3. 9715E-01	1. 8521E-01	2. 7862E-01	5. 9845E-01
9. 5526E-01	6. 6377E-01	1. 1767E+00	9. 1858E-01	1. 1080E+00	2. 5327E-01
8. 4145E-01	3. 9933E-01	2. 7280E-01	5. 3692E-01	1. 0949E+00	4. 4968E-01
8. 9039E-01	6. 4519E-01	5. 9958E-01	1. 3197E+00	5. 7024E-01	1. 1110E+00
4. 9295E-01	9. 7587E-01	6. 1603E-01	3. 3468E-01	5. 7708E-01	5. 7708E-01
5. 3604E-01	8. 8534E-01	9. 7704E-01	1. 2701E+00	1. 1633E+00	8. 8534E-01
8. 8534E-01	8. 1292E-01	8. 9263E-01	1. 4219E+00	1. 0905E+00	1. 2647E+00

1. 4064E+00	8. 7875E-01	7. 3795E-01	5. 3254E-01	1. 1234E+00	1. 1377E+00
1. 6001E+00	4. 7752E-01	6. 9926E-01	1. 5002E+00	9. 4810E-01	1. 4879E+00
1. 4388E+00	1. 1113E+00	1. 2854E+00	1. 1139E+00	1. 1975E+00	4. 9512E-01
2. 1944E-01	2. 5488E-01	8. 8534E-01	6. 8243E-01	1. 1125E+00	1. 1982E+00
1. 1949E+00	6. 7456E-01	1. 0832E+00	7. 2544E-01	1. 0828E+00	1. 0482E+00
1. 6309E+00	8. 8826E-01	1. 2495E+00	6. 6851E-01	7. 5774E-01	9. 4050E-01
1. 6034E+00	1. 1810E+00	8. 8534E-01	1. 1223E+00	8. 4117E-01	8. 8534E-01
1. 3815E+00					

LAN	39	LABEL: CSEP	FLAG:	1		
2. 7912E+00	2. 2741E+00	1. 5877E+00	2. 8815E+00	2. 3170E+00	2. 4736E+00	
3. 2108E+00	2. 3762E+00	2. 3836E+00	2. 7826E+00	2. 0970E+00	2. 3612E+00	
5. 7189E+00	2. 4533E+00	2. 4338E+00	2. 4195E+00	2. 6827E+00	2. 2419E+00	
2. 3304E+00	2. 4440E+00	2. 5907E+00	2. 3906E+00	2. 5354E+00	3. 1870E+00	
2. 3891E+00	2. 7990E+00	3. 0477E+00	3. 7410E+00	1. 6912E+00	2. 4807E+00	
2. 3793E+00	2. 4162E+00	2. 6634E+00	2. 2915E+00	2. 4554E+00	2. 3616E+00	
2. 3465E+00	2. 4811E+00	4. 6379E+00	2. 7764E+00	2. 7727E+00	2. 7743E+00	
2. 4107E+00	2. 8456E+00	2. 4589E+00	2. 7443E+00	2. 4602E+00	2. 8456E+00	
2. 8456E+00	2. 2430E+00	2. 5152E+00	2. 4373E+00	3. 6512E+00	2. 7879E+00	
2. 3868E+00	1. 5005E+00	2. 4741E+00	5. 0367E+00	5. 6303E+00	2. 8811E+00	
4. 8997E+00	2. 3932E+00	5. 3247E+00	4. 0225E+00	2. 4616E+00	2. 3888E+00	
2. 8693E+00	2. 3670E+00	1. 9169E+00	3. 6515E+00	2. 3827E+00	2. 0178E+00	
3. 0143E+00	2. 4617E+00	2. 8456E+00	7. 5288E+00	2. 3851E+00	2. 3329E+00	
2. 3094E+00	2. 4591E+00	3. 8084E+00	3. 7116E+00	2. 6251E+00	2. 4952E+00	
2. 3879E+00	3. 5551E+00	2. 3003E+00	2. 4114E+00	2. 3938E+00	2. 3852E+00	
2. 9858E+00	5. 9209E+00	2. 8456E+00	2. 4406E+00	2. 7931E+00	2. 8456E+00	
2. 4577E+00						

LAN	40	LABEL: EDEN	FLAG:	1		
-2. 7487E-01	-2. 9317E-01	-3. 1503E-01	-3. 0344E-01	-2. 9315E-01	-3. 1563E-01	
-5. 7842E-03	-2. 9312E-01	-2. 9321E-01	-2. 7227E-01	-3. 7297E-03	-3. 1577E-01	
-3. 0324E-01	-3. 0324E-01	-2. 9309E-01	-1. 4999E-03	-1. 3277E-01	-2. 9330E-01	
-3. 0265E-01	-3. 1546E-01	-3. 1564E-01	-3. 1576E-01	-3. 0257E-01	-2. 6868E-01	
-2. 9322E-01	-2. 7549E-01	-2. 7026E-01	-2. 9322E-01	-2. 9315E-01	-3. 6418E-03	
-3. 1561E-01	-2. 9315E-01	-3. 6418E-03	-2. 9315E-01	-2. 9315E-01	-3. 0280E-01	
-4. 0025E-03	-3. 0263E-01	-2. 7549E-01	-2. 7421E-01	-2. 7503E-01	-2. 7503E-01	
-3. 0259E-01	-2. 6002E-01	-3. 1584E-01	-3. 0303E-01	-3. 0258E-01	-2. 6002E-01	
-2. 6002E-01	-3. 0449E-01	-3. 0254E-01	-3. 1619E-01	-3. 1545E-01	-2. 7226E-01	
-3. 0281E-01	-2. 7053E-01	-5. 7895E-03	-5. 7208E-03	-2. 9320E-01	-3. 1563E-01	
-3. 0257E-01	-1. 4124E-01	-5. 9997E-03	-3. 0303E-01	-2. 9316E-01	-3. 0281E-01	

-3. 0232E-01 -3. 0257E-01 -3. 0295E-01 -3. 0256E-01 -3. 0279E-01 -2. 9316E-01
 -2. 7204E-01 -1. 5407E-03 -2. 6002E-01 -5. 7208E-03 -3. 0256E-01 -3. 0278E-01
 -3. 0279E-01 -3. 0354E-01 -3. 1537E-01 -3. 1538E-01 -3. 0266E-01 -3. 1585E-01
 -3. 1569E-01 -2. 9322E-01 -3. 0228E-01 -3. 1537E-01 -3. 1558E-01 -2. 9321E-01
 -3. 1626E-01 -3. 1545E-01 -2. 6002E-01 -3. 1628E-01 -2. 7485E-01 -2. 6002E-01
 -3. 1619E-01

LAN	41	LABEL: APMN	FLAG:	1		
3. 1429E-01	3. 1413E-01	1. 0011E-01	2. 9942E-01	3. 4693E-01	3. 4272E-01	
2. 6149E-01	1. 2223E-01	3. 3316E-01	8. 9753E-04	3. 4299E-01	2. 4725E-01	
3. 8384E-01	3. 1345E-01	3. 4666E-01	3. 9815E-01	0. 0	3. 5117E-01	
3. 3042E-01	2. 8388E-01	3. 1422E-01	2. 6493E-02	3. 4306E-01	0. 0	
3. 1550E-01	1. 1002E-01	0. 0	3. 3174E-01	3. 4232E-01	4. 4239E-01	
3. 5700E-01	3. 2685E-01	4. 6279E-01	3. 4012E-01	3. 3878E-01	3. 2710E-01	
3. 4031E-01	2. 6211E-01	1. 0092E-01	1. 1103E-03	8. 4542E-04	8. 4542E-04	
2. 1858E-01	1. 6554E-01	3. 0251E-01	3. 0775E-01	2. 3308E-01	0. 0	
0. 0	3. 4070E-01	2. 2657E-01	3. 5254E-01	6. 2863E-02	1. 1320E-04	
3. 4616E-01	8. 5217E-04	2. 9631E-01	4. 3566E-01	3. 0382E-01	3. 1312E-01	
3. 3020E-01	3. 2867E-01	3. 1467E-01	2. 3701E-01	3. 3194E-01	3. 2645E-01	
3. 5896E-01	2. 4000E-01	2. 5180E-01	2. 6097E-01	2. 4458E-01	3. 4161E-01	
0. 0	3. 2976E-01	0. 0	4. 3290E-01	2. 7514E-01	2. 4942E-01	
2. 3255E-01	3. 4319E-01	3. 2926E-01	3. 3547E-01	3. 3696E-01	3. 2146E-01	
1. 7827E-01	3. 1625E-01	3. 5670E-01	8. 8139E-03	3. 8287E-02	3. 2209E-01	
3. 4206E-01	3. 3246E-01	7. 8070E-03	3. 2123E-01	2. 4345E-03	0. 0	
3. 3326E-01						

LAN	42	LABEL: APMX	FLAG:	1		
4. 2280E+00	1. 0568E+00	2. 9391E-01	5. 2966E-01	7. 9622E-01	5. 0360E-01	
3. 6282E-01	9. 7930E-01	5. 6909E-01	1. 2912E-01	4. 6473E-01	6. 3879E-01	
8. 2318E-01	5. 6980E-01	5. 8029E-01	3. 9815E-01	0. 0	6. 5932E-01	
6. 4860E-01	5. 6926E-01	1. 2405E+00	4. 0192E-01	1. 5727E+00	0. 0	
1. 1265E+00	4. 1133E-01	0. 0	5. 4696E-01	8. 8006E-01	4. 4239E-01	
5. 1259E-01	5. 2849E-01	4. 6279E-01	8. 8169E-01	5. 8025E-01	1. 4631E+00	
5. 3177E-01	9. 3452E-01	4. 1043E-01	1. 7993E-01	1. 7951E-01	1. 7951E-01	
5. 9462E-01	6. 5602E-01	4. 1406E-01	4. 5857E-01	2. 1047E+00	0. 0	
0. 0	4. 4785E-01	5. 8898E-01	8. 0691E-01	1. 1814E+00	9. 6743E-02	
1. 1568E+00	1. 0495E-01	3. 5821E-01	7. 6050E-01	1. 1172E+00	5. 0205E-01	
6. 5912E-01	4. 6628E-01	5. 1655E-01	1. 3930E+00	4. 9751E-01	5. 1125E-01	
7. 1251E-01	6. 8987E-01	1. 0076E+00	7. 2480E-01	9. 3934E-01	6. 0323E-01	
0. 0	4. 4276E-01	0. 0	7. 9823E-01	8. 7274E-01	9. 6049E-01	

6. 6228E-01	6. 2434E-01	4. 5424E-01	6. 4565E-01	7. 3214E-01	7. 8598E-01
6. 4874E-01	5. 0704E-01	7. 3663E-01	3. 6492E-01	2. 3929E-01	5. 0959E-01
5. 7531E-01	1. 0384E+00	1. 7826E-01	4. 9742E-01	1. 5064E-01	0. 0
8. 3794E-01					

LAN	43	LABEL: BOMN	FLAG:	1		
	2. 9919E-01	3. 0727E-01	1. 4544E-01	3. 8007E-01	4. 1035E-01	3. 9569E-01
	4. 3415E-01	4. 2471E-01	3. 2651E-01	-4. 2870E-03	5. 5768E-01	3. 3722E-01
	4. 4706E-01	4. 9491E-01	3. 7120E-01	6. 6667E-01	7. 8842E-01	3. 4786E-01
	3. 6572E-01	5. 2706E-01	3. 0495E-01	2. 2582E-01	2. 4085E-01	4. 0724E-02
	3. 3599E-01	2. 4220E-01	1. 4412E-03	4. 2375E-01	4. 2319E-01	6. 6667E-01
	5. 4445E-01	5. 0118E-01	6. 0355E-01	4. 3435E-01	4. 2993E-01	4. 0638E-01
	4. 0645E-01	1. 4970E-01	2. 3294E-01	-4. 0441E-03	-3. 4383E-03	-3. 4383E-03
	2. 7798E-01	1. 6924E-01	5. 8918E-01	3. 1257E-01	2. 2231E-01	-6. 6613E+40
	-2. 6526E+05	4. 8079E-01	1. 2721E-01	4. 1248E-01	3. 1216E-01	5. 5962E-02
	4. 2190E-01	-4. 4961E-03	2. 7735E-01	4. 8343E-01	5. 7539E-01	3. 7045E-01
	3. 6806E-01	5. 1559E-01	3. 5178E-01	5. 4863E-01	5. 7596E-01	5. 7158E-01
	4. 0270E-01	1. 0289E-01	1. 0493E-01	1. 1204E-01	1. 0036E-01	3. 5022E-01
	6. 5323E-02	5. 1823E-01	-1. 6234E+25	4. 9482E-01	1. 4362E-01	1. 1473E-01
	1. 0686E-01	4. 5807E-01	6. 0243E-01	4. 7261E-01	3. 4202E-01	3. 2071E-01
	2. 4377E-01	5. 7519E-01	4. 9343E-01	3. 6221E-01	4. 2709E-01	5. 7517E-01
	3. 5998E-01	3. 3552E-01	-3. 1338E-02	3. 7881E-01	-4. 5551E-03	2. 5098E-01
	3. 9849E-01					

LAN	44	LABEL: BOMX	FLAG:	1		
	7. 6410E-01	7. 9671E-01	5. 4768E-01	7. 4567E-01	8. 1124E-01	7. 0601E-01
	5. 9747E-01	6. 3888E-01	7. 0159E-01	1. 0822E-01	5. 5768E-01	8. 0987E-01
	8. 3499E-01	7. 0487E-01	9. 2640E-01	6. 6667E-01	2. 5346E-01	8. 6685E-01
	8. 4918E-01	7. 0774E-01	7. 8948E-01	5. 6217E-01	7. 7392E-01	9. 3037E-02
	7. 9097E-01	6. 7181E-01	1. 0588E-01	8. 2637E-01	7. 9343E-01	6. 6667E-01
	6. 9942E-01	7. 1043E-01	6. 0355E-01	7. 7528E-01	7. 8820E-01	7. 5288E-01
	8. 3807E-01	8. 7879E-01	6. 7540E-01	1. 1910E-01	1. 1860E-01	1. 1860E-01
	9. 5602E-01	8. 2392E-01	5. 8918E-01	6. 7331E-01	8. 9307E-01	7. 6521E-01
	-2. 6529E+05	6. 8902E-01	7. 6055E-01	8. 8793E-01	8. 2934E-01	3. 3544E-01
	8. 3274E-01	1. 0263E-01	5. 5470E-01	8. 7112E-01	5. 7539E-01	7. 1262E-01
	8. 3836E-01	7. 3345E-01	7. 2087E-01	5. 4863E-01	5. 7596E-01	5. 7158E-01
	7. 0088E-01	9. 0121E-01	9. 1170E-01	8. 1313E-01	8. 1965E-01	7. 5616E-01
	1. 0506E-01	7. 2456E-01	1. 2794E+38	8. 6209E-01	8. 3412E-01	8. 4612E-01
	9. 1508E-01	7. 9344E-01	6. 0243E-01	7. 2925E-01	7. 9812E-01	9. 2579E-01
	6. 3945E-01	5. 7519E-01	7. 4586E-01	5. 8146E-01	5. 1552E-01	5. 7517E-01

7. 2312E-01 8. 7033E-01 3. 0720E-01 7. 0152E-01 7. 7479E-02 2. 5348E-01
9. 0294E-01

LAN	45	LABEL: EDMN	FLAG:	1		
9. 5605E-01	9. 6801E-01	7. 3963E-01	1. 0000E+00	1. 0000E+00	1. 0000E+00	
6. 9438E-01	1. 7061E-01	1. 0000E+00	7. 3138E-01	1. 0000E+00	1. 0284E+00	
1. 0334E+00	1. 0105E+00	1. 0000E+00	1. 0000E+00	-4. 4315E+20	1. 0000E+00	
1. 0000E+00	1. 0101E+00	9. 6548E-01	4. 9508E-02	8. 3012E-01	1. 3738E+00	
1. 0000E+00	1. 0000E+00	1. 2903E+00	1. 0000E+00	1. 0000E+00	1. 0000E+00	
1. 0000E+00	1. 0000E+00	1. 0000E+00	9. 8376E-01	6. 6396E-01	6. 3273E-01	
1. 0000E+00	1. 0000E+00	1. 0187E+00	5. 5964E-01	5. 5885E-01	5. 5885E-01	
9. 8181E-01	9. 7419E-01	1. 1000E+00	1. 0000E+00	3. 8829E-01	-1. 5500E+21	
0. 0944E+08	1. 0000E+00	1. 0104E+00	1. 0052E+00	8. 8972E-02	8. 0590E-01	
9. 2683E-01	7. 9108E-01	4. 6561E-01	1. 0000E+00	1. 0000E+00	1. 0000E+00	
1. 0000E+00	1. 0000E+00	1. 0000E+00	1. 0714E+00	1. 0000E+00	1. 0714E+00	
1. 0113E+00	1. 0000E+00	8. 9131E-01	9. 4796E-01	1. 0000E+00	8. 2533E-01	
1. 2900E+00	1. 0000E+00	0. 0001E-01	1. 0000E+00	1. 0000E+00	9. 2521E-01	
1. 0000E+00	1. 0000E+00	1. 1000E+00	1. 0000E+00	1. 0000E+00	1. 0000E+00	
5. 5869E-01	1. 0000E+00	1. 0595E+00	2. 5561E-01	1. 1500E+00	1. 0000E+00	
1. 0000E+00	9. 9850E-01	7. 9169E-01	1. 0000E+00	6. 7534E-01	-4. 8479E+22	
1. 0024E+00						

LAN	46	LABEL: EDMX	FLAG:	1		
1. 4614E+00	1. 0227E+00	1. 7454E+00	1. 4082E+00	1. 0000E+00	1. 5184E+00	
1. 5456E+00	1. 3861E+00	1. 0000E+00	1. 9980E+00	1. 0000E+00	1. 2891E+00	
1. 2950E+00	1. 4061E+00	1. 0000E+00	1. 0000E+00	1. 0510E+00	1. 0000E+00	
1. 5525E+00	1. 4083E+00	1. 4730E+00	1. 6402E+00	1. 4665E+00	1. 9862E+00	
1. 0000E+00	1. 9368E+00	1. 9999E+00	1. 0000E+00	1. 0000E+00	1. 0000E+00	
1. 6279E+00	1. 0000E+00	1. 0000E+00	1. 1588E+00	1. 0836E+00	1. 4978E+00	
1. 0000E+00	1. 2308E+00	1. 9407E+00	1. 9983E+00	1. 9988E+00	1. 9988E+00	
1. 6072E+00	1. 8641E+00	1. 1000E+00	1. 5893E+00	1. 6029E+00	2. 5965E-78	
2. 5967E-78	1. 5102E+00	1. 4768E+00	1. 6310E+00	1. 5968E+00	1. 8615E+00	
1. 3174E+00	1. 9977E+00	1. 3314E+00	1. 0000E+00	1. 0000E+00	1. 5972E+00	
1. 4097E+00	1. 0000E+00	1. 0000E+00	1. 0714E+00	1. 0000E+00	1. 0714E+00	
1. 6452E+00	1. 5105E+00	1. 5055E+00	1. 5005E+00	1. 5285E+00	1. 1745E+00	
1. 9845E+00	1. 0000E+00	0. 0	1. 0000E+00	1. 3414E+00	1. 4287E+00	
1. 5382E+00	1. 4405E+00	1. 1000E+00	1. 4405E+00	1. 3436E+00	1. 5586E+00	
1. 5321E+00	1. 0000E+00	1. 3415E+00	1. 6871E+00	1. 3641E+00	1. 0000E+00	
1. 6414E+00	1. 2031E+00	1. 9874E+00	1. 4094E+00	1. 9955E+00	0. 0	
1. 5957E+00						

LAN	47	LABEL: HOMO	FLAG:	1		
0.0	0.0	-1.2904E-01	0.0	0.0	0.0	
0.0	0.0	0.0	-1.0283E+00	0.0	-4.2729E-01	
-5.3232E-01	-6.0738E-01	6.8921E-01	1.0000E+00	0.0	5.9537E-01	
0.0	-5.8189E-01	0.0	0.0	-3.0388E-01	-4.6709E+00	
0.0	0.0	-3.2884E+00	0.0	0.0	9.0000E-01	
0.0	0.0	0.0	1.3238E-01	5.5623E-01	0.0	
5.0175E-01	0.0	-4.2244E-02	-9.3733E-01	-1.1339E+00	-1.1339E+00	
4.9252E-01	-5.3728E-01	0.0	0.0	0.0	0.0	
0.0	0.0	-1.0401E-01	-1.7882E-01	0.0	-1.3944E+00	
0.0	-1.1027E+00	0.0	4.0054E-01	0.0	0.0	
0.0	6.0759E-01	0.0	0.0	0.0	0.0	
-5.5035E-01	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	
-3.2880E+00	6.1803E-01	0.0	3.1257E-01	0.0	0.0	
0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	
0.0	0.0	-7.1877E-01	-1.1402E+00	-5.3381E-01	0.0	
0.0	2.5916E-01	-1.4252E+00	0.0	-1.1430E+00	0.0	
-6.5322E-01						

LAN	48	LABEL: LUMO	FLAG:	1		
-1.0757E-01	-2.8038E-01	-1.7572E+00	0.0	-4.1847E-01	0.0	
0.0	-5.6530E-01	-8.1745E-01	-4.6356E+00	0.0	-1.1203E+00	
-9.1267E-01	-1.0000E+00	-6.8921E-01	-1.0000E+00	-4.5439E-01	-5.9537E-01	
-5.0273E-01	-1.0000E+00	-2.4504E-01	-1.2068E+00	-3.9644E-01	-3.9644E-01	
-2.5358E-01	-1.0000E+00	-1.0000E+00	-7.2242E-01	-3.1632E-01	-9.0000E-01	
-9.0000E-01	-9.0000E-01	0.0	-1.8815E-01	-2.5625E-01	-1.6383E-01	
-5.0175E-01	-3.1248E-01	-1.0000E+00	-3.2586E+00	-3.2578E+00	-3.2578E+00	
-9.0000E-01	-9.5498E-01	-8.5507E-01	0.0	-9.9269E-02	0.0	
0.0	-1.0000E+00	-1.1032E+00	-6.5516E-01	-4.1017E-01	-6.0259E+00	
-2.8608E-01	-5.6178E+00	0.0	-4.0054E-01	0.0	0.0	
0.0	-6.0759E-01	0.0	-1.9080E-01	0.0	0.0	
-9.2907E-01	-6.8659E-01	-4.2708E-01	-7.2543E-01	-4.4305E-01	-1.1965E+00	
-1.1965E+00	-6.1803E-01	0.0	-3.1257E-01	-3.2704E-01	-3.4297E-01	
-6.4160E-01	-9.5659E-01	-1.0000E+00	-9.1106E-01	-6.7282E-01	-6.1575E-01	
-8.2399E-01	0.0	-9.6025E-01	-2.3325E+00	-2.6243E+00	0.0	
-8.3478E-01	-3.3063E-01	-3.6559E+00	0.0	-4.0234E+00	0.0	
-7.9422E-01						

LAN	49	LABEL: ETOT	FLAG:	1
-----	----	-------------	-------	---

1. 1299E+01	1. 2277E+01	8. 8295E+00	1. 1610E+01	1. 0064E+01	1. 1283E+01
6. 6462E+00	2. 9788E+00	1. 0993E+01	5. 2711E+00	1. 2046E+01	8. 0693E+00
1. 1723E+01	9. 2946E+00	1. 0347E+01	8. 0000E+00	0. 0	1. 8670E+01
1. 2972E+01	9. 3968E+00	1. 1967E+01	3. 2980E+00	1. 1246E+01	6. 7091E-01
1. 2474E+01	8. 0738E+00	-7. 1161E-01	1. 4175E+01	1. 4718E+01	7. 2000E+00
7. 7258E+00	7. 9794E+00	8. 6912E+00	1. 8292E+01	6. 8736E+00	9. 6001E+00
1. 8544E+01	1. 3517E+01	8. 1446E+00	2. 5172E+00	2. 5157E+00	2. 5157E+00
7. 1538E+00	9. 8980E+00	1. 1292E+01	1. 4368E+01	9. 4290E+00	0. 0
0. 0	1. 6893E+01	8. 1943E+00	1. 3389E+01	1. 0673E+01	9. 4461E+00
1. 4409E+01	7. 2355E+00	6. 4900E+00	6. 2891E+00	1. 6187E+01	1. 1554E+01
1. 5884E+01	1. 3419E+01	1. 1017E+01	1. 7271E+01	1. 1541E+01	1. 4341E+01
1. 2227E+01	1. 1914E+01	1. 1522E+01	1. 1595E+01	1. 1635E+01	5. 4056E+00
-7. 1204E-01	1. 3683E+01	0. 0	8. 5658E+00	1. 1424E+01	1. 1640E+01
1. 1901E+01	1. 0797E+01	1. 1632E+01	1. 0860E+01	2. 1605E+01	1. 2874E+01
8. 3098E+00	1. 1776E+01	1. 2841E+01	1. 8053E+00	5. 7824E+00	1. 1717E+01
1. 1379E+01	1. 7771E+01	4. 3118E+00	1. 1973E+01	4. 0469E+00	0. 0
1. 2142E+01					

LAN	50	LABEL: FVMN	FLAG:	1		
-1. 6352E-01	-1. 6462E-01	-2. 3058E-01	-2. 2179E-01	0. 0	0. 0	
-2. 4953E-01	0. 0	0. 0	0. 0	5. 9018E-02	0. 0	
0. 0	0. 0	0. 0	3. 9872E-01	2. 5886E-78	0. 0	
0. 0	0. 0	-1. 6420E-01	-1. 8028E-01	0. 0	0. 0	
0. 0	0. 0	0. 0	0. 0	0. 0	3. 9872E-01	
0. 0	0. 0	5. 2494E-01	0. 0	0. 0	0. 0	
1. 0680E-01	0. 0	0. 0	0. 0	0. 0	0. 0	
0. 0	0. 0	4. 3103E-01	-1. 9979E-01	-2. 5600E-01	2. 5861E-78	
0. 0002E-52	0. 0	0. 0	0. 0	0. 0	0. 0	
0. 0	0. 0	-2. 0940E-01	3. 7750E-01	5. 1099E-01	0. 0	
0. 0	0. 0	5. 6364E-02	5. 5242E-01	4. 8496E-01	4. 5838E-01	
0. 0	0. 0	-6. 2063E-02	0. 0	0. 0	0. 0	
0. 0	1. 0442E-01	0. 0	3. 7515E-01	0. 0	0. 0	
0. 0	0. 0	3. 0142E-01	0. 0	0. 0	-1. 8809E-01	
-1. 6580E-01	4. 8740E-01	0. 0	0. 0	0. 0	4. 8718E-01	
0. 0	-1. 3627E-01	0. 0	0. 0	0. 0	0. 0000E-79	
0. 0						

LAN	51	LABEL: FVMX	FLAG:	1		
1. 1097E+00	1. 1077E+00	1. 2345E+00	1. 1796E+00	5. 9090E-01	1. 0904E+00	
1. 2162E+00	1. 0932E+00	1. 1006E+00	1. 6927E+00	6. 1670E-01	1. 3743E+00	

1. 0041E+00	1. 1115E+00	4. 3564E-01	3. 9872E-01	0. 0008E-52	4. 3220E-01
1. 1101E+00	5. 8960E-01	1. 1079E+00	1. 1699E+00	1. 3726E+00	1. 5168E+00
1. 1370E+00	4. 1225E-01	1. 5589E+00	6. 3137E-01	5. 6156E-01	3. 9872E-01
4. 8817E-01	5. 2044E-01	5. 2494E-01	5. 3692E-01	5. 1391E-01	1. 1237E+00
4. 8753E-01	1. 4474E+00	4. 1121E-01	1. 7059E+00	1. 7097E+00	1. 7097E+00
1. 1676E+00	9. 0813E-01	4. 3103E-01	1. 1472E+00	1. 2156E+00	2. 2639E-72
2. 5886E-78	4. 6101E-01	1. 2223E+00	9. 9598E-01	1. 1396E+00	1. 3007E+00
8. 9931E-01	1. 6796E+00	1. 1774E+00	8. 6093E-01	5. 1099E-01	1. 1490E+00
1. 1108E+00	4. 5438E-01	1. 1428E+00	5. 5242E-01	4. 8496E-01	4. 5838E-01
1. 0312E+00	1. 2770E+00	1. 4385E+00	1. 4296E+00	1. 3815E+00	1. 0105E+00
1. 5617E+00	4. 5279E-01	0. 0	8. 6997E-01	1. 4763E+00	1. 3875E+00
1. 2379E+00	9. 3861E-01	3. 0142E-01	6. 1333E-01	5. 7790E-01	1. 0817E+00
1. 1021E+00	4. 8740E-01	6. 4040E-01	1. 3242E+00	1. 2873E+00	4. 8718E-01
4. 7268E-01	9. 8796E-01	1. 6574E+00	1. 1285E+00	1. 6591E+00	0. 0
1. 1292E+00					

LAN	52	LABEL: SEMN	FLAG:	1		
6. 9153E-01	6. 2518E-01	-3. 0157E+00	2. 1684E-01	5. 5141E-01	3. 2405E-01	
1. 6455E-01	1. 1455E-01	3. 9901E-01	2. 9806E-01	4. 6844E-01	-1. 6619E+00	
4. 1453E-01	1. 4357E-01	7. 7307E-01	8. 3333E-01	1. 0513E+00	7. 7879E-01	
4. 6344E-01	1. 3474E-01	6. 3995E-01	3. 0023E-02	-3. 3809E-01	1. 1111E-01	
3. 7854E-01	5. 7767E-02	-1. 0000E+00	4. 6251E-01	6. 8630E-01	9. 2593E-01	
3. 0802E-01	3. 6116E-01	5. 3173E-01	7. 7528E-01	6. 1602E-01	3. 0949E-01	
7. 5869E-01	5. 4536E-01	5. 2745E-02	5. 0966E-04	3. 7178E-04	3. 7178E-04	
8. 0976E-01	6. 8691E-02	2. 2447E-01	2. 4686E-01	1. 5879E-01	4. 0412E+09	
1. 4000E+01	3. 2819E-01	-8. 6838E+00	3. 5351E-01	1. 2321E-01	2. 1044E-01	
6. 4056E-01	2. 3959E-01	2. 3969E-01	9. 6791E-01	3. 4403E-01	2. 7789E-01	
4. 3235E-01	7. 0156E-01	2. 9866E-01	3. 4945E-01	3. 6811E-01	2. 6272E-01	
2. 2012E-01	3. 6206E-01	3. 0394E-01	4. 0910E-01	3. 4283E-01	2. 2710E-01	
1. 0000E+00	7. 0313E-01	1. 0514E+00	9. 5787E-01	3. 3510E-01	3. 3333E-01	
3. 2829E-01	3. 8746E-01	2. 1639E-01	4. 3896E-01	5. 3421E-01	5. 4721E-01	
4. 7492E-01	2. 9414E-01	4. 9439E-01	2. 5089E-02	-1. 7592E+00	3. 5611E-01	
2. 9902E-01	7. 7524E-01	4. 4971E-01	2. 6977E-01	1. 1380E-03	8. 4666E-72	
1. 4743E-01						

LAN	53	LABEL: SEMX	FLAG:	1		
8. 8819E+00	2. 5357E+00	5. 5285E-01	9. 2428E-01	1. 8209E+00	9. 4779E-01	
6. 6385E-01	7. 0987E-01	8. 8380E-01	1. 0808E+01	7. 0266E-01	7. 9082E-01	
7. 8194E-01	7. 9525E-01	1. 2185E+00	8. 3333E-01	8. 4666E-72	1. 4140E+00	
1. 4314E+00	7. 9440E-01	3. 0092E+00	6. 2463E-01	7. 7123E-01	4. 4444E+01	

2. 7470E+00	8. 3116E-01	1. 0000E+00	9. 3005E-01	2. 1354E+00	9. 2593E-01
9. 1086E-01	9. 0597E-01	5. 3173E-01	4. 9483E+00	1. 4881E+00	1. 5192E+00
1. 2383E+00	1. 9261E+00	8. 0644E-01	1. 0752E+00	1. 0911E+00	1. 0911E+00
2. 9802E+00	9. 7559E-01	8. 7540E-01	8. 7788E-01	9. 9230E-01	4. 4799E+28
3. 0000E+00	8. 2417E-01	7. 9881E-01	1. 2254E+00	1. 4383E+00	5. 4667E+00
1. 3948E+00	2. 7170E+00	6. 1633E-01	1. 7336E+00	1. 9788E+00	9. 3879E-01
1. 4922E+00	1. 0420E+00	9. 4987E-01	1. 3821E+00	9. 4467E-01	9. 4944E-01
7. 5393E-01	1. 2338E+00	1. 4347E+00	2. 1689E+00	1. 8395E+00	1. 2980E+00
4. 4444E+01	9. 9440E-01	0. 1309E+61	1. 9133E+00	1. 8110E+00	1. 1680E+00
1. 3730E+00	8. 8160E-01	8. 2254E-01	9. 1157E-01	9. 9997E-01	1. 3389E+00
1. 2074E+00	9. 3094E-01	3. 6896E+00	6. 3721E+00	2. 9745E-01	9. 6963E-01
8. 8369E-01	3. 0745E+00	2. 9576E+00	8. 5655E-01	3. 2924E-01	-4. 6974E-01
1. 0168E+00					

LAN	54	LABEL: SNMN	FLAG:	1		
6. 9153E-01	6. 2518E-01	6. 4494E-02	2. 1684E-01	5. 5141E-01	3. 2405E-01	
1. 6455E-01	7. 0987E-01	3. 9901E-01	4. 2945E-04	4. 6844E-01	1. 1590E-01	
4. 1453E-01	1. 4357E-01	7. 7307E-01	8. 3333E-01	-2. 5964E-67	7. 7879E-01	
4. 6344E-01	1. 3474E-01	6. 3995E-01	2. 7386E-01	4. 0266E-01	0. 0	
3. 7854E-01	5. 7767E-02	0. 0	4. 6251E-01	6. 8630E-01	9. 2593E-01	
3. 0802E-01	3. 6116E-01	5. 3173E-01	7. 7528E-01	7. 8326E-01	6. 7597E-01	
7. 5869E-01	5. 4536E-01	5. 2745E-02	5. 0966E-04	3. 7178E-04	3. 7178E-04	
2. 0238E-01	6. 8691E-02	2. 2447E-01	2. 4686E-01	5. 7385E-01	-4. 6974E-01	
-8. 2235E+25	3. 2819E-01	2. 5440E-01	3. 5351E-01	3. 8240E-01	5. 3805E-05	
7. 7391E-01	4. 1303E-04	2. 3969E-01	9. 6791E-01	3. 4403E-01	2. 7789E-01	
4. 3235E-01	7. 0156E-01	2. 9866E-01	4. 0200E-01	3. 6811E-01	2. 6272E-01	
2. 2012E-01	3. 6206E-01	3. 7905E-01	3. 5929E-01	3. 4283E-01	3. 7223E-01	
0. 0	7. 0313E-01	-2. 3067E+69	9. 5787E-01	3. 3510E-01	3. 3469E-01	
3. 2829E-01	3. 8746E-01	2. 1639E-01	4. 3896E-01	5. 3421E-01	5. 4721E-01	
2. 0737E-01	2. 9414E-01	3. 0519E-01	3. 7352E-03	1. 8576E-02	3. 5611E-01	
2. 9902E-01	5. 2042E-01	3. 4394E-03	2. 6977E-01	1. 1263E-03	8. 4698E-72	
1. 4743E-01						

LAN	55	LABEL: SNMX	FLAG:	1		
8. 8819E+00	2. 5357E+00	5. 5285E-01	9. 2428E-01	1. 8209E+00	9. 4779E-01	
6. 6385E-01	2. 1145E+00	8. 8380E-01	2. 7367E-01	7. 0266E-01	7. 9082E-01	
7. 8194E-01	7. 9525E-01	1. 2185E+00	8. 3333E-01	-1. 3775E-52	1. 4140E+00	
1. 4314E+00	7. 9440E-01	3. 0092E+00	1. 0300E+00	2. 1341E+00	0. 0	
2. 7470E+00	8. 3116E-01	0. 0	9. 3005E-01	2. 1354E+00	9. 2593E-01	
9. 1086E-01	9. 0597E-01	5. 3173E-01	2. 1120E+00	4. 2160E+00	6. 1771E+00	

1. 2383E+00	1. 9261E+00	8. 0644E-01	4. 4202E-01	4. 4237E-01	4. 4237E-01
1. 0622E+00	9. 1546E-01	8. 7540E-01	8. 7788E-01	1. 2695E+01	-1. 8950E+37
0. 3416E-02	8. 2417E-01	7. 9881E-01	1. 2254E+00	1. 5156E+00	1. 9809E-01
2. 6947E+00	2. 1520E-01	6. 1633E-01	1. 7336E+00	1. 9788E+00	9. 3879E-01
1. 4922E+00	1. 0420E+00	9. 4987E-01	4. 6825E+00	9. 4467E-01	9. 4944E-01
7. 5393E-01	1. 2338E+00	2. 2820E+00	1. 2692E+00	1. 8395E+00	8. 0173E-01
0. 0	9. 9440E-01	7. 4509E+28	1. 9133E+00	1. 8110E+00	2. 0733E+00
1. 3730E+00	8. 8160E-01	8. 2254E-01	9. 1157E-01	9. 9997E-01	1. 3389E+00
7. 1050E-01	9. 3094E-01	7. 7078E-01	7. 0653E-01	2. 9745E-01	9. 6963E-01
8. 8369E-01	1. 9634E+00	3. 3051E-01	8. 5655E-01	3. 2924E-01	-2. 8224E-01
1. 0168E+00					

LAN	56	LABEL: SRMN	FLAG:	1		
6. 9153E-01	6. 2518E-01	6. 4494E-02	2. 1684E-01	5. 5141E-01	3. 2405E-01	
1. 6455E-01	7. 0987E-01	3. 9901E-01	4. 2945E-04	4. 6844E-01	1. 1590E-01	
4. 1453E-01	1. 4357E-01	7. 7307E-01	8. 3333E-01	2. 5246E+08	7. 7879E-01	
4. 6344E-01	1. 3474E-01	6. 3995E-01	2. 7386E-01	4. 0266E-01	0. 0	
3. 7854E-01	5. 7767E-02	0. 0	4. 6251E-01	6. 8630E-01	9. 2593E-01	
3. 0802E-01	3. 6116E-01	5. 3173E-01	7. 7528E-01	7. 8326E-01	6. 7597E-01	
7. 5869E-01	5. 4536E-01	5. 2745E-02	5. 0966E-04	3. 7178E-04	3. 7178E-04	
2. 0238E-01	6. 8691E-02	2. 2447E-01	2. 4686E-01	5. 7385E-01	-2. 7716E+00	
-2. 7563E+00	3. 2819E-01	2. 5440E-01	3. 5351E-01	3. 8240E-01	5. 3805E-05	
7. 7391E-01	4. 1303E-04	2. 3969E-01	9. 6791E-01	3. 4403E-01	2. 7789E-01	
4. 3235E-01	7. 0156E-01	2. 9866E-01	4. 0200E-01	3. 6811E-01	2. 6272E-01	
2. 2012E-01	3. 6206E-01	3. 7905E-01	3. 5929E-01	3. 4283E-01	3. 7223E-01	
0. 0	7. 0313E-01	2. 3033E-69	9. 5787E-01	3. 3510E-01	3. 3469E-01	
3. 2829E-01	3. 8746E-01	2. 1639E-01	4. 3896E-01	5. 3421E-01	5. 4721E-01	
2. 0737E-01	2. 9414E-01	3. 0519E-01	3. 7352E-03	1. 8576E-02	3. 5611E-01	
2. 9902E-01	5. 2042E-01	3. 4394E-03	2. 6977E-01	1. 1263E-03	0. 4737E+58	
1. 4743E-01						

LAN	57	LABEL: SRMX	FLAG:	1		
8. 8819E+00	2. 5357E+00	5. 5285E-01	9. 2428E-01	1. 8209E+00	9. 4779E-01	
6. 6385E-01	1. 1145E+00	8. 8380E-01	5. 4303E+00	7. 0266E-01	7. 9082E-01	
7. 8194E-01	7. 9525E-01	1. 2185E+00	8. 3333E-01	8. 4632E-72	1. 4140E+00	
1. 4314E+00	7. 9440E-01	3. 0092E+00	6. 2463E-01	1. 3008E+00	2. 2222E+01	
2. 7470E+00	8. 3116E-01	5. 0000E-01	9. 3005E-01	2. 1354E+00	9. 2593E-01	
9. 1086E-01	9. 0597E-01	5. 3173E-01	3. 1483E+00	2. 4160E+00	3. 3646E+00	
1. 2383E+00	1. 9261E+00	8. 0644E-01	6. 2173E-01	6. 2964E-01	6. 2964E-01	
1. 5913E+00	9. 1546E-01	8. 7540E-01	8. 7788E-01	6. 4450E+00	7. 4509E+28	

1. 0541E+00	8. 2417E-01	7. 9881E-01	1. 2254E+00	1. 4383E+00	2. 7445E+00
1. 6676E+00	1. 3725E+00	6. 1633E-01	1. 7336E+00	1. 9788E+00	9. 3879E-01
1. 4922E+00	1. 0420E+00	9. 4987E-01	2. 6825E+00	9. 4467E-01	9. 4944E-01
7. 5393E-01	1. 2338E+00	1. 5496E+00	1. 4984E+00	1. 8395E+00	8. 4205E-01
2. 2222E+01	9. 9440E-01	-1. 4550E+35	1. 9133E+00	1. 8110E+00	1. 4728E+00
1. 3730E+00	8. 8160E-01	8. 2254E-01	9. 1157E-01	9. 9997E-01	1. 3389E+00
7. 1050E-01	9. 3094E-01	2. 1271E+00	3. 2471E+00	2. 9745E-01	9. 6963E-01
8. 8369E-01	2. 5189E+00	1. 5136E+00	8. 5655E-01	3. 2924E-01	2. 9943E+28
1. 0168E+00					

LAN	58	LABEL: MREF	FLAG:	1		
4. 9151E+01	4. 4292E+01	3. 6552E+01	4. 6099E+01	3. 7129E+01	4. 7917E+01	
3. 9107E+01	1. 6060E+01	3. 6540E+01	3. 0598E+01	4. 2358E+01	2. 6738E+01	
3. 9082E+01	3. 3230E+01	3. 2240E+01	2. 6388E+01	3. 1690E+01	5. 8370E+01	
4. 2177E+01	3. 2557E+01	4. 5861E+01	2. 2091E+01	3. 6248E+01	2. 5951E+01	
4. 5421E+01	3. 1200E+01	2. 1139E+01	4. 2397E+01	5. 5717E+01	2. 7882E+01	
2. 9404E+01	2. 7835E+01	3. 7176E+01	6. 9658E+01	2. 3188E+01	3. 4377E+01	
6. 0014E+01	5. 0236E+01	3. 6012E+01	2. 0974E+01	2. 0498E+01	2. 0498E+01	
2. 2354E+01	3. 1954E+01	4. 1801E+01	5. 1421E+01	3. 6358E+01	7. 5661E+01	
6. 7729E+01	5. 2940E+01	2. 2467E+01	4. 8968E+01	4. 9021E+01	4. 9681E+01	
5. 2805E+01	4. 0222E+01	3. 9082E+01	2. 9888E+01	6. 4094E+01	4. 7466E+01	
5. 7515E+01	3. 9596E+01	4. 5944E+01	5. 8641E+01	4. 6348E+01	5. 7537E+01	
4. 2692E+01	3. 6383E+01	3. 6358E+01	3. 6383E+01	3. 6358E+01	1. 9126E+01	
1. 6327E+01	4. 1924E+01	3. 2070E+01	3. 9182E+01	3. 6408E+01	3. 6383E+01	
3. 6383E+01	3. 7877E+01	3. 7157E+01	3. 7204E+01	6. 7304E+01	4. 6448E+01	
3. 2882E+01	4. 5872E+01	3. 9271E+01	1. 7494E+01	1. 7469E+01	4. 5872E+01	
3. 5262E+01	6. 3547E+01	4. 2198E+01	4. 6723E+01	2. 5310E+01	7. 2491E+01	
4. 0904E+01						

LAN	59	LABEL: STRA	FLAG:	1		
9. 5190E+01	7. 3944E+01	5. 5228E+01	9. 2431E+01	4. 3462E+00	5. 8613E-01	
1. 4389E+00	4. 2863E-03	3. 6270E-01	1. 5816E-01	9. 2109E+01	1. 1679E-01	
3. 4305E-01	2. 2880E-01	4. 2749E-01	1. 1661E-02	4. 3532E-02	1. 5905E+01	
9. 4036E-01	1. 5353E-01	1. 0599E+01	4. 8331E-03	8. 7994E-02	2. 8475E+01	
1. 0698E+00	3. 9744E-02	8. 5028E-01	9. 8805E-01	4. 6950E+01	3. 5471E-03	
9. 7804E-03	7. 9983E-01	1. 2911E+01	2. 2593E+01	4. 8144E+00	3. 4573E+00	
6. 2625E-01	1. 2403E+00	1. 3335E-01	1. 9858E-01	3. 0733E-01	6. 8446E-01	
1. 0293E-01	8. 6307E+00	3. 9435E+00	3. 3176E+01	3. 4222E-01	9. 7096E+00	
1. 0646E+01	1. 6172E+01	1. 3307E-01	1. 1115E+00	1. 6045E-01	6. 4231E+01	
5. 7498E+00	6. 6061E+01	5. 3856E-02	2. 4561E-01	6. 0578E+01	5. 4302E-01	

3. 2442E+00	1. 0226E-01	2. 3986E-01	3. 2492E+01	3. 0875E+00	5. 4837E-01
1. 0681E+00	3. 0673E-01	2. 7482E+01	2. 2411E+00	2. 8097E-01	8. 1940E+01
1. 6131E-01	3. 0077E-01	9. 8334E-02	1. 1785E-01	7. 0357E-02	6. 1349E-01
7. 0685E-01	3. 7300E-01	2. 2235E-01	2. 3293E-01	9. 3117E+00	2. 9708E+01
1. 1601E-01	1. 9643E+00	3. 5432E+00	8. 7521E-02	1. 0026E-01	5. 9971E-01
2. 8536E-01	1. 4047E+02	4. 0731E+00	2. 1633E+00	2. 1634E-01	3. 1912E+01
1. 0294E+00					

LAN	60	LABEL: STRA	FLAG:	2		
4. 3838E+00	2. 2338E+00	4. 9403E-01	1. 2230E+00	1. 4039E-01	1. 7688E-01	
2. 0541E-01	1. 4351E-02	6. 3737E-01	3. 3737E-01	1. 8147E+00	1. 4681E-01	
2. 7863E-01	2. 5790E-01	4. 1594E-01	2. 4134E-01	1. 8240E-01	5. 1346E-01	
6. 3321E-01	1. 3752E-01	7. 4896E-01	8. 1002E-02	1. 0513E-09	1. 5438E-01	
6. 2755E-01	3. 2821E-01	1. 5961E-01	5. 5815E-01	1. 3297E-01	4. 6167E-02	
1. 1258E-01	2. 0732E-01	2. 3725E-01	4. 0221E-01	4. 6186E-01	1. 9663E-01	
3. 2163E-01	2. 2862E-01	1. 9884E-01	4. 2496E-02	2. 9709E-02	6. 3655E-02	
5. 6734E-10	1. 4669E-01	4. 2934E-01	5. 1552E-01	8. 1187E-02	2. 4189E+00	
5. 5659E-01	7. 3084E-01	1. 6182E-01	5. 2381E-01	5. 5223E-02	1. 7811E+00	
5. 1320E-01	6. 1189E-01	8. 9814E-02	1. 3736E-02	5. 8036E-01	3. 8161E-01	
8. 0899E-01	4. 3178E-01	5. 8458E-01	1. 0922E-01	5. 8828E-01	4. 0165E-01	
6. 8330E-01	1. 6096E-01	1. 8119E-01	7. 9472E-10	9. 6782E-02	2. 9460E-01	
2. 8734E-02	4. 0302E-01	2. 9532E-01	1. 7413E-02	5. 9366E-02	2. 2494E-01	
2. 6652E-01	1. 9092E-01	2. 6539E-01	2. 2230E-01	1. 6149E+00	1. 0406E+00	
2. 3377E-01	6. 7587E-01	7. 8377E-01	1. 1657E-02	6. 3942E-02	2. 5523E-01	
3. 9507E-01	2. 1774E+00	1. 3588E-01	3. 0506E-01	1. 2824E-01	8. 4936E-01	
6. 2925E-01						

LAN	61	LABEL: STRA	FLAG:	3		
3. 3111E+01	2. 7136E+01	2. 9488E+01	3. 5226E+01	4. 1109E+00	7. 8418E+00	
4. 2957E+00	1. 3039E+00	5. 5826E+00	5. 1279E+00	2. 5868E+01	3. 2487E+00	
6. 7348E+00	5. 4214E+00	4. 8033E+00	3. 6845E+00	4. 7070E+00	1. 2907E+01	
1. 2754E+01	5. 0143E+00	1. 1341E+01	2. 7752E+00	4. 8671E+00	2. 2959E+01	
7. 1854E+00	4. 6894E+00	2. 0879E+00	7. 6625E+00	1. 0382E+01	3. 0926E+00	
4. 0201E+00	3. 8182E+00	2. 0226E+00	1. 0756E+01	4. 1411E+00	7. 0354E+00	
1. 0980E+01	3. 6614E+00	5. 9056E+00	1. 2858E+00	1. 3157E+00	1. 1785E+00	
1. 7232E+00	8. 2924E+00	8. 1765E+00	1. 8080E+01	5. 6118E+00	2. 5931E+01	
2. 1978E+01	9. 5899E+00	2. 6825E+00	7. 9315E+00	5. 0740E+00	8. 1179E+01	
8. 5665E+00	5. 8321E+01	6. 0055E+00	1. 7308E+00	1. 4664E+01	7. 7372E+00	
1. 0932E+01	8. 4751E+00	5. 9083E+00	2. 2048E+01	7. 8503E+00	1. 0313E+01	
8. 0226E+00	4. 6780E+00	1. 4478E+01	4. 6064E+00	5. 4447E+00	3. 1260E+00	

8. 1454E-01	8. 3526E+00	6. 2990E+00	2. 6051E+00	4. 4196E+00	4. 9384E+00
5. 7365E+00	6. 3415E+00	6. 9667E+00	5. 6590E+00	1. 2027E+01	1. 4337E+01
5. 9390E+00	7. 5540E+00	9. 0819E+00	8. 4569E-01	1. 2744E+00	7. 3896E+00
6. 7442E+00	2. 5692E+01	4. 0449E+00	7. 3011E+00	2. 6965E+00	3. 4191E+01
7. 5101E+00					

LAN	62	LABEL: STRA	FLAG:	4		
5. 3544E+01	5. 8723E+01	4. 6620E+00	3. 6063E+01	2. 1801E+01	2. 1018E+01	
2. 4560E+00	0. 0	-1. 2750E-04	1. 6540E+00	4. 3400E+01	1. 5700E+00	
5. 9997E+00	6. 1724E+00	-1. 2750E-04	9. 1320E-01	-1. 2750E-04	2. 2950E+00	
1. 5749E+01	6. 1471E+00	4. 0969E+01	0. 0	1. 2000E+01	0. 0	
2. 2622E+01	-1. 2750E-04	0. 0	1. 2000E+01	5. 3860E+00	4. 7250E+00	
4. 7400E+00	1. 1640E+01	7. 0900E+00	2. 0760E+01	1. 6755E+01	2. 1517E+01	
1. 2371E+01	0. 0	-2. 5499E-04	7. 8200E-01	0. 0	0. 0	
0. 0	1. 6340E+00	1. 5624E+01	2. 5507E+01	7. 6830E+00	1. 8891E+01	
2. 2409E+01	1. 2225E+01	5. 9980E+00	1. 2042E+01	5. 9999E+00	2. 7040E+01	
1. 8169E+01	1. 3836E+01	4. 7850E+00	0. 0	4. 2043E+01	1. 7457E+01	
2. 6051E+01	2. 4442E-01	1. 6973E+01	1. 6757E+01	2. 1620E+01	1. 3348E+01	
5. 9407E+00	7. 8300E+00	1. 4504E+01	1. 2000E+01	8. 4370E+00	3. 0000E+01	
0. 0	3. 7310E-02	3. 0865E-01	0. 0	6. 0870E+00	7. 4280E+00	
8. 9180E+00	7. 2089E+00	1. 3066E+01	6. 6486E+00	1. 4163E+01	1. 8351E+01	
4. 7850E+00	2. 0040E+01	2. 4110E+01	0. 0	0. 0	1. 6296E+01	
4. 4109E-02	6. 9519E+01	1. 2019E+01	1. 2000E+01	-6. 3748E-05	1. 6935E+01	
5. 9996E+00						

LAN	63	LABEL: STRA	FLAG:	5		
0. 0	2. 5307E-03	0. 0	0. 0	1. 2243E-01	0. 0	
0. 0	3. 5681E-03	1. 4819E-02	0. 0	0. 0	0. 0	
5. 8208E-09	6. 4290E-06	2. 9104E-09	0. 0	3. 6671E-05	3. 1138E-01	
5. 8632E-02	4. 4893E-04	0. 0	0. 0	2. 9104E-09	0. 0	
3. 3214E-01	2. 9104E-09	0. 0	2. 6496E-02	1. 0673E-04	0. 0	
0. 0	8. 9946E-02	0. 0	3. 2104E-01	1. 9018E-02	3. 7780E-01	
8. 9722E-05	0. 0	1. 3650E-04	0. 0	0. 0	0. 0	
0. 0	0. 0	4. 0851E-03	3. 6666E-01	1. 0858E-01	1. 3624E-01	
3. 7207E-01	1. 7213E-03	9. 0819E-03	2. 3474E-04	5. 8208E-09	0. 0	
1. 2345E-02	0. 0	0. 0	0. 0	6. 8975E-03	1. 5774E-01	
1. 0095E+00	1. 0410E-04	3. 4507E-01	3. 3103E-01	5. 7853E-01	5. 5783E-02	
1. 1990E+00	8. 7775E-02	9. 4583E-02	2. 9104E-09	4. 7702E-02	2. 9630E-03	
0. 0	7. 7897E-05	7. 7787E-02	0. 0	1. 8860E-03	7. 3314E-02	
6. 7265E-02	1. 8545E-03	2. 0420E-02	4. 6276E-04	1. 7624E+00	1. 2765E-02	

0.0	9.5788E-01	9.8921E-04	0.0	0.0	6.8672E-01
2.1611E-03	5.1086E-01	0.0	8.7311E-09	2.9104E-09	1.0300E+00
8.7311E-09					

LAN	64	LABEL: STRA	FLAG:	6		
1.8623E+02	1.6204E+02	8.9872E+01	1.6494E+02	3.0521E+01	2.9623E+01	
8.3960E+00	1.3261E+00	6.5973E+00	7.2774E+00	1.6319E+02	5.0823E+00	
1.3356E+01	1.2081E+01	5.6466E+00	4.8507E+00	4.9329E+00	3.1932E+01	
3.0135E+01	1.1453E+01	6.3658E+01	2.8610E+00	1.6955E+01	5.1588E+01	
3.1836E+01	5.0572E+00	3.0978E+00	2.1235E+01	6.2850E+01	7.8673E+00	
8.8825E+00	1.6555E+01	2.2260E+01	5.4833E+01	2.6191E+01	3.2584E+01	
2.4299E+01	5.1303E+00	6.2377E+00	2.3089E+00	1.6527E+00	1.9266E+00	
1.8261E+00	1.8704E+01	2.8177E+01	7.7645E+01	1.3827E+01	5.7086E+01	
5.5961E+01	3.8719E+01	8.9845E+00	2.1609E+01	1.1290E+01	1.7423E+02	
3.3011E+01	1.3883E+02	1.0934E+01	1.9901E+00	1.1787E+02	2.6276E+01	
4.2045E+01	9.2536E+00	2.4051E+01	7.1737E+01	3.3725E+01	2.4667E+01	
1.6914E+01	1.3063E+01	5.6740E+01	1.8847E+01	1.4307E+01	1.1536E+02	
1.0046E+00	9.0938E+00	7.0791E+00	2.7404E+00	1.0638E+01	1.3278E+01	
1.5695E+01	1.4116E+01	2.0541E+01	1.2763E+01	3.8879E+01	6.3450E+01	
1.1074E+01	3.1192E+01	3.7520E+01	9.4486E-01	1.4386E+00	2.5227E+01	
7.4709E+00	2.3837E+02	2.0273E+01	2.1769E+01	3.0410E+00	8.4918E+01	
1.5168E+01						